

УДК 657.446

№ держреєстрації 0120U105104

Инв. №

ДЕРЖАВНИЙ БІОТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

вул. Алчевських, 44, м. Харків, 61002

тел. +38(057) 7003888 <http://btu.kharkov.ua>, info@btu.kharkov.ua



ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової роботи

bf Валерій МИХАЙЛОВ

(22.12.2022)

ЗВІТ

ПРО НАУКОВОДОСЛІДНУ РОБОТУ

«ТЕХНОЛОГІЯ ХАРЧОВОЇ ПРОДУКЦІЇ З ВИКОРИСТАННЯМ

КАПСУЛЬОВАНИХ ЛІПІДІВ ХАРЧОВОЇ СИРОВИНИ»

(остаточний)

Керівник НДР

к.т.н., доц.


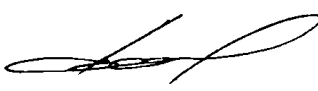
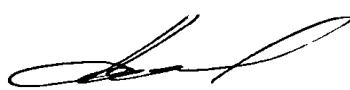

Нагорний О.Ю.

Харків – 2021

Рукопис закінчено 25 листопада 2022 року

Результати цієї роботи розглянуто науково-технічною радою факультету управління торговельно-підприємницькою та митною діяльністю, протокол №3 від 20.12.2022 р.

СПИСОК АВТОРІВ

- Керівник НДР
к.т.н., доцент кафедри харчових
технологій в ресторанній індустрії  **О.Ю. Нагорний**
(вступ, розділ 2, 3)
- Науковий консультант НДР
д.т.н., професор кафедри харчових
технологій в ресторанній індустрії  **П.П. Пивоваров**
(вступ, розділ 2, 3)
- к.т.н., доцент кафедри харчових
технологій в ресторанній індустрії  **Т.В. Черемська**
(розділ 1, 2)
- аспірант кафедри харчових технологій
в ресторанній індустрії  **В.С. Вовк**
(розділ 3)

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ ТА УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	4
ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1	
<i>ТЕОРЕТИЧНО-ПРИКЛАДНІ ПЕРЕДУМОВИ КАПСУЛОУТВОРЕННЯ ЛІПІДІВ ХАРЧОВОЇ СИРОВИНИ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ ПРОЦЕСІВ ЕКСТРУЗІЙНОГО ФОРМУВАННЯ</i>	7
1.1 Роль капсулювання у розвитку науково-технічного прогресу харчової індустрії	7
1.2 Сучасний стан застосування процесів структурування харчової продукції. Науково-технічні принципи формування різнополярних речовин з одержанням кулястих форм у гелеподібній оболонці	9
1.2.1. Сучасні тенденції у виробництві структурованої харчової продукції на основі альгінату натрію	12
1.2.2. Дослідження принципів екструзійного формування капсульованих систем з внутрішнім гідрофобним умістом	18
1.3 Сучасні тенденції у процесах структурування ліпідів харчової сировини із заданими функціонально-технологічними та функціонально-фізіологічними властивостями	27
1.4 Обґрунтування теоретичних передумов використання іонотропного та термотропного гелеутворення в технологіях капсулювання ЛХС	39
Висновки за розділом 1	48
РОЗДІЛ 2	
<i>ОРГАНІЗАЦІЯ, ПРЕДМЕТИ, МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ</i>	50
2.1 Методологія дослідження, план теоретичних та аналітичних досліджень	50
2.2 Предмети та матеріали дослідження	52
2.3 Методи дослідження	55
2.3.1 Методи відбору проб, визначення хімічного, фракційного складу сировини, напівфабрикатів та готової продукції	55
2.3.2 Методи визначення фізико-хімічних, функціонально технологічних показників модельних систем, напівфабрикатів та готової продукції	57
2.3.3 Методи визначення структурно-механічних властивостей модельних систем, напівфабрикатів та готової продукції	63
2.3.4 Методи визначення показників безпечності напівфабрикатів та готової продукції	66
2.3.5 Методи визначення органолептичних та технологічних показників напівфабрикатів та готової продукції. Методи визначення економічної та комерційної ефективності наукового дослідження	67
2.4 Процесове-технологічне забезпечення капсулоутворення в технології одержання ЛХСК	68

Висновки за розділом 2	77
РОЗДІЛ 3	
АНАЛІТИЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ ТА ТЕОРЕТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ТЕХНОЛОГІЙ ПРОДУКЦІЇ КАПСУЛЬОВАНОЇ З ВНУТРІШНІМ ЖИРОВИМ УМІСТОМ	79
3.1 Інноваційний задум технологій продукції капсульованої з внутрішнім жировим умістом	79
3.2 Теоретичне обґрунтування формоутворення харчових капсул з внутрішнім жировим умістом	84
3.2.1 Теоретичне обґрунтування кінетики капсулоутворення системи «ЛХС – водний розчин AlgNa» екструзією у середовищі повітря	86
3.2.2 Теоретичне обґрунтування кінетики капсулоутворення системи «ЛХС – водний розчин AlgNa» екструзією у середовищі олія дезодорована	103
3.3 Розробка та аналітичне дослідження моделі одержання термодинамічно стабільних ЛХСК	116
3.3.1 Визначення закономірностей одержання ЛХСК сформованих у середовищі повітря. Розробка моделі технологічного процесу виробництва	122
3.3.2 Визначення закономірностей одержання ЛХСК сформованих у середовищі олія дезодорована. Розробка моделі технологічного процесу виробництва	130
3.4 Обґрунтування технологічних властивостей двошарового прийомного середовища	144
3.5. Обґрунтування технологічний властивостей та складу оболонки капсул в технології ЛХСК, одержаних у двошаровому прийомному середовищі	155
3.6 Вивчення впливу технологічного прийомного середовища на структурно-механічні властивості оболонки	160
Висновки за розділом 3	163
ВИСНОВКИ	163
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	166

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ ТА УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ВМС	–	високомолекулярна сполука
ДК	–	дресінг капсульований
ЗР	–	зусилля руйнування
ЗРГ	–	заклади ресторанного господарства
ЛХС	–	ліпіди харчової сировини
ЛХСК	–	ліпіди харчової сировини капсульовані
МКО	–	механічна кулінарна обробка
НЖХК	–	напівфабрикат жировий харчовий капсульований
ОСК	–	олія соняшникова капсульована
ОСКВ	–	олія соняшникова капсульована вітамінізована
ООК	–	олія оливкова капсульована
ООКВ	–	олія оливкова капсульована вітамінізована
ОЖСК	–	олієжирові суміші капсульовані
ОС	–	оливка структурована
ПАР	–	поверхнево-активна речовина
ПХП	–	підприємства харчової промисловості
ТПВ	–	технологічний процес виробництва
AlgNa	–	альгінат натрію
Alg ₂ Ca	–	альгінат кальцію
CaCl ₂	–	хлорид кальцію
Ca ²⁺	–	
Ca		іони кальцію

ВСТУП

Покращення харчового статусу українців є головним пріоритетом державної політики України у сфері харчування. У той же час глобалізація як об'єктивне політико-економічне явище призвела до певної модифікації структури національних харчових раціонів унаслідок інтенсивної інтервенції локальних харчових ринків країнами з більш ефективними економіками та експортними можливостями.

Сформульовані в Україні стратегічні заходи харчової безпеки, зростання обсягів виробництва харчової продукції та вдосконалення структури харчування не можуть повною мірою протистояти впливу світової економіки на тренди розвитку національних харчових ринків. Цьому спонукає виражена залежність України від імпорту харчової продукції та інгредієнтів, у тому числі із широким спектром функціонально-технологічних властивостей. З одного боку, за наявності технологій та сучасних методів виробництва використання таких харчових систем дозволяє швидко ввести на український споживчий ринок нову харчову продукцію, а з іншого – призводить до суттєвої залежності розвитку продуктової сфери і, як результат, необхідності вимушеного «копіювання» технологій, які побудовано на принципах використання введених інгредієнтів.

Єдиною можливістю протистояти імпорту технологій та харчових інгредієнтів в Україну є розробка наукоємних національних технологій виробництва харчової продукції з використанням систем, що імпортуються, але за умови надання їй високої доданої технологічної вартості, що забезпечує високий експортний потенціал. Це дозволить нові продукти, а отже і куплені напівпродукти, у режимі реверсу повернути на світові ринки. Головною умовою реалізації такого підходу є висока наукоємність технологічних розробок, створення та реалізація конкурентоспроможного технологічного потоку сучасного рівня. До таких технологій, як свідчать проведені дослідження, належать технології капсулювання харчової продукції в їстівні

оболонки на основі полісахаридів, які одержали назву ліпідні харчові сировини капсульовані (ЛХСК).

Розробка та реалізація принципів капсулювання ліпідів харчової сировини (ЛХС), що є стратегією дослідження, співпадає зі світовими трендами, згідно з якими за рахунок забезпечення інтактності ліпідів із зовнішнім середовищем структурування ЛХС визначає фізико-хімічну та технологічну стабільність ліпідів у технологічному потоці та під час зберігання. Це дозволить задовольнити зростаючий попит на харчову продукцію з їх використанням, а технологічна форма безшовної капсули – розробити як принципово новий асортимент кулінарної продукції, так і нові технологічні принципи її одержання.

На сьогодні не існує теорії та практики екструзії двох рідин у технологічні середовища «повітря» та/чи «олія дезодорована», одна з яких є текучим гідрофобним умістом, а інша – розчином іонотропного полісахариду. Відсутні науково-технічні принципи формування фізичної форми капсули, а також промислові пристрої для їх одержання. Не виявлено технологій харчової продукції з використанням ЛХС, а також із наукової точки зору не узагальнено інформацію про вплив нової харчової форми ліпідів на формування показників якості продукції в технологічному потоці та під час зберігання.

У зв'язку з вищевикладеним актуальним є наукове обґрунтування технологій ЛХС, розробка технічного забезпечення та систематизація експериментальних даних із використання ЛХС у технології кулінарної продукції, що Актуальність такого дослідження зростає у зв'язку з можливістю використання нових даних у теорії та практиці одержання структурованої продукції та спеціальних видів харчування, а також у суміжних галузях діяльності, пов'язаних зі здоров'ям людини – медицині, нутриціології, мікробіології та ін.

РОЗДІЛ 1

ТЕОРЕТИЧНО-ПРИКЛАДНІ ПЕРЕДУМОВИ КАПСУЛОУТВОРЕННЯ ЛІПІДІВ ХАРЧОВОЇ СИРОВИНИ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ ПРОЦЕСІВ ЕКСТРУЗІЙНОГО ФОРМУВАННЯ

1.1 Роль капсулювання у розвитку науково-технічного прогрес харчової індустрії

Світовий ринок структурованої харчової продукції стрімко зростає, що підтверджується чисельністю нових ідей та технологічних рішень по створенню інноваційної продукції із врахуванням останніх тенденцій й накопиченого досвіду з цього питання [1–3]. Науково-практичний інтерес до проблеми структуроутворення харчових систем достатньо високий [3–7]. Це пов'язано не тільки із забезпеченням високої якості та цільової поживної цінності готовим структурованим продуктам, але й запровадженням високоефективних, безвідходних технологій переробки різної за походженням сировини з ємким економічним потенціалом та показником рентабельності.

Структурування харчової сировини – це процес формування структури виробу з ознаками твердого тіла під впливом зовнішніх чинників таких як концентрація рецептурних компонентів, температура, рН середовища, іонна сила розчину та ін. [7, 8–9] В основі формування текстури структурованої продукції лежить широкий спектр фізико-хімічних процесів, зумовлених способом технологічного впливу на вихідну сировину та рецептурний склад продукту. Такі технології базуються на реалізації функціонально-технологічних властивостей вхідних інгредієнтів, здатних, за певних умов, до структуроутворення [10–12]. У більшості випадків це передбачає необхідність залучення в технологічний цикл виробництва структуроутворювачів, природа походження яких визначає способи, механізми та методи формування текстури виробу із заданими фізикохімічними та структурно-механічними показниками [13]. Питання розробки нових харчових та фармацевтичних форм з використанням різних методів структуроутворення є дуже актуальним, тому що

виникнення нової фізичної форми технологічного продукту є рушійною силою розвитку технологій, процесів та обладнання [14].

Капсулювання – напрямок хімічної технології, який являє собою процес заключення гомогенних технологічних систем в тонку оболонку плівкоутворювача з одержанням сферичної (кулеподібної) форми та новими функціонально-технологічними властивостями [15–18]. При цьому, речовину чи систему, що підлягає капсулюванню та утворює ядро капсули, називають внутрішнім умістом капсули, а зовнішню фазу – оболонкою капсули, функція якої полягає у забезпеченні інтактності внутрішнього умісту від зовнішнього середовища.

Сучасні методи капсулювання забезпечують можливість капсулювання як гідрофільних, так і гідрофобних матеріалів та дозволяють одержувати капсульовані продукти з різними розмірними характеристиками (нанокапсули – менше 1 мкм, мікрокапсули – 1...500 мкм, капсули – до 6,5 мм); різним співвідношенням оболонки до внутрішнього вмісту (від 5:95 до 50:50); різними характеристиками оболонки (товщиною, структурою, проникністю, міцністю, еластичністю, стабільністю до дії води, температури, тиску тощо); різним агрегатним станом основної речовини (рідким, твердим чи газоподібним) [19–21].

Капсулоутворення за своєю суттю є переходом гомогенних та/або мікрогетерогенних полімерних систем із вільнодисперсного у зв'язанодисперсний стан гелю – нетекучої двокомпонентної системи, яка утворюється під час молекулярного диспергування низькомолекулярної рідини у полімері, між ланцюгами якого існують поперечні зв'язки. Рушійними силами таких процесів є наявність фізичного, хімічного або одночасно присутніх фізико-хімічних потенціалів та енергетичних взаємодій [21–23].

Капсули, як кінцева товарна форма капсулювання, в останні роки стали дуже популярними в різних сферах діяльності. Більш інтенсивно капсулювання пов'язують з галуззю виробництва та конструювання систем доставки ліків

(СДЛ) цілеспрямованого дії (drug delivery system – DDS) [24, 25], біологічноактивних речовин [26, 27–28] та структурованої харчової продукції [7, 29-30].

Сфери використання капсульованої продукції постійно розширюються, а ефективність та досвід її використання системно узагальнюється науковцями та фахівцями галузей [7, 31–34]. Більш детально процеси, способи капсулоутворення ЛХС та їх використання в технологіях харчової продукції викладено у подальших підрозділах, що дозволить розширити уявлення про використання капсульованих продуктів з внутрішнім жировим умістом у харчовій індустрії.

1.2 Сучасний стан застосування процесів структурування харчової продукції. Науково-технічні принципи формування різнополярних речовин з одержанням кулястих форм у гелеподібній оболонці

Одним із важливіших науково-технічних напрямків розвитку технології харчової продукції є створення структурованої (крабові, рибні палички, крабове м'ясо), реструктурованої (продукція, що одержана на основі фаршевих систем) та імітованої продукції (аналоги ікри, ікорних продуктів, ягід, фруктів тощо) [7, 21, 35–38]. Це складна категорія харчової продукції, де запроваджено науковотехнологічні принципи, які надають можливість формувати структуру виробу, аналогічну природній. Об'єднуючим фактором цієї класифікаційної групи є поняття «структуроутворення», яке в більшості фахівці пов'язують з контрольованим одержанням гелевих систем, а по відношенню до розчинника – гідрогелевих.

У теперішній час створення гідрогелевих систем для харчової продукції у світі, у тому числі і в Україні, перетворилось в галузь, яка інтенсивно розвивається, динаміка якої тісно пов'язана з розвитком харчової технології,

хімії та хімії харчових речовин, обладнання та багатьох галузей наукового та економічного спрямування.

За своєю сутністю структуроутворювачі в цих технологіях, незважаючи на їх природу, є біополімерними носіями структури, форми та консистенції харчового продукту, а в загальному плані – матриксом, який ідентифікує створений продукт за товарознавчо-технологічними ознаками [39, 40].

Найбільше важливими для технологічного процесу займають гідрогелі, які утворюються з гідрофільних харчових полімерів та мономерів.

Специфіка утворення харчових гідрогелів зумовлюється у тому, що їх одержання повинно реалізовуватися з максимальним контактом на фоні інших харчових інгредієнтів, які здатні впливати на технологічний процес структуроутворення. Одночасно у технологічному процесі можуть бути присутні інкорпоровані компоненти, наприклад ліпіди. За таких обставин структурований біополімер повинен мати певний запас технологічної стабільності, які дають можливість витримувати конфірмаційні переходи під час очікуваних та незапланованих змін зовнішніх умов, наприклад температури, значень рН, іонної сили, різнофазних середовищ, тобто мати властивості низьких швидкостей відгуку на зовнішні впливи [41].

У теперішній час існує багато визначень поняття «гідрогель» з позицій колоїдної хімії, фізики, реології [7, 41, 42].

У російськомовних виданнях вони мають назву «студень», в україномовних – «драглі», у англомовних – «м'яких гелів», тобто «soft materials» відповідно, і за своєю сутністю вони займають проміжне положення між рідинами та твердими тілами. Вони мають відмінні унікальні властивості з перейменованими матеріалами, а одержані із природних полімерів характеризуються біосумісністю та відсутністю токсичних властивостей. Багато з них вже використовуються у харчовій промисловості, фармакології, біопротезуванні, біоінженерії. Їх успішне впровадження спонукало до

розширення масштабів досліджень у цьому напрямку у світі, що підкреслює важливість та актуальність цього напрямку.

У загальному плані, безвідносно до галузі використання, у тому числі і харчові індустрії, гідрогелі – це зшиті (структуровані) полімерні сітки (для харчової промисловості – з природних полімерів, переважно білкової або полісахаридної природи), які здатні утримувати води та обмежені до набухання. При цьому субполімерні одиниці гелю зшиті хімічною ковалентною зшивкою (білкові речовини), координованими зв'язками, сольовими містками (іонотропні полісахариди), гідрофобними зв'язками (білкові гелі), що асоціюють між собою у водному розчині [43]. Ковалентно зшиті гелі на основі іонотропних полісахаридів відносяться до гелів першого роду, характеризуються хімічною та термічною стабільністю, високими показниками пружності і відносно низькою еластичністю. Вони є незворотними. Гелі, одержані з нейтральних полісахаридів, білків (колагену) за рахунок механічного переплітання ланцюгів молекул, водневих зв'язків, Ван-дер-Ваальсових сил, іонних зв'язків є термооборотними, дуже чутливі до іонної сили, рН, температури називаються фізично утвореними та відносяться до гелів першого роду. Якщо гелі першого роду виникають як результат реалізації хімічних потенціалів, то гелі другого роду – внаслідок дії температури відповідно [44, 45].

Більшість гелів на основі іонотропних полісахаридів одержують методом співполімеризації, або як результат зшивки водорозчинних полімерів. Вони є рівноважно набряклими системами, оскільки утворюються у середовищі розчинника за рахунок механізмів, які приводять до фазового розшарування асоціативного типу [46]. Під час утворення зшитого полімеру із розчину полімеру система розшарується на дві фази, одна з яких містить зшитий полімер, а інша – розчинник з невеликою кількістю полімерів (зшиваючої солі) [47].

Проблемами гідрогелів ПЕК асоціативного типу під час використання у практичній діяльності є недостатньо висока локанічна міцність, низька осмотична стійкість, як результат – зміна маси, об'єму, форми під дією збурюючих факторів з вираженим хімічним потенціалом – значень рН та іонної сили; частковий синерезис з втратою розчинника; певна пористість системи на основі поліелектролітів, що визначає їх проникність для зовнішнього середовища та витоку інкапсулянту [48, 49].

1.2.1. Сучасні тенденції у виробництві структурованої харчової продукції на основі альгінату натрію

За останні роки інтенсивного розвитку набувають технології харчової продукції на основі гідрогелевих матриць AlgNa [7, 50–54] у тому числі технологічній, які передбачають інкорпорацію харчових речовин, у тому числі з гідрофобною природою [55].

Альгинати натрію добре розчинні у воді; у водному середовищі їх іоногенні групи дисоціюють з утворенням заряджених ланцюгів та протиіонів. Одночасно за рахунок сил відштовхування ланцюги набувають лінійної структури і сильно витягуються, що дає можливість утримувати значну кількість розчинника. Іонотропні гідрогелі альгінатів одержують за умов додавання заряджених катіонів (Ca, Ba, Al, Cu), які через взаємодію з дисоційованими карбоксильними групами гулуронатних блоків утворюють структуру гелю (рис. 1.1) [54, 56].

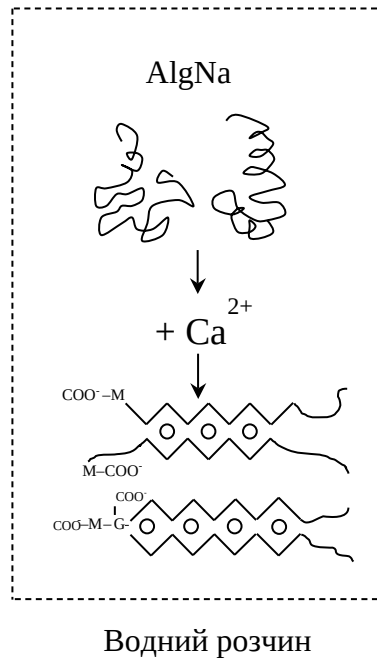


Рис. 1.1. Перехід водного розчину AlgNa (неньютонівська рідина) в гель Alg_2Ca – тверде тіло (структурована система)

Але з технологічної точки зору гелеутворення – це лише утворення селевого матриксу, що не забезпечує одержання харчового продукту із заданими функціонально-технологічними та органолептичними показниками.

Аналіз літературних джерел свідчить про поширення застосування під час капсулювання різних харчових систем та лікарських засобів AlgNa як гелеподібної матриці для включення цих складових або як модифікуючої добавки сумісно з іншими полімерами [7, 40, 57, 58]. З технологічної точки зору, це зумовлено здатністю солей альгінової кислоти за певних умов до структуроутворення з одержанням кулястих форм, а з біологічної точки зору – здатністю до біодеградації, відсутністю токсичності, стабільністю у фізіологічних умовах ротової порожнини та формуванню їстівної оболонки. Альгинати, що складаються з залишків β -D-мануронової (M-блоки) та α -гулууронової (G-блоки) кислоти, здатні формувати гель, у тому числі плівки, у присутності двовалентних катіонів [14, 38], зокрема кальцію.

Загальноприйнятим методом одержання альгінових гранул є екструзія розчину AlgNa з різноманітними наповнювачами у вигляді краплин розміром

0,1...3,0 мм до формуючого середовища – розчину хлориду кальцію (CaCl_2) [7, 9, 21, 59]. Цей метод отримав назву дифузійного зовнішнього гелеутворення.

В той же час одержання альгінових капсул досягається екструзією інкапсулянту, який містить Ca^{2+} , у середовище розчину AlgNa . Відомі технічні рішення не підходять для капсулювання гідрофобних речовин [7, 21, 36, 60], у тому числі ЛХС, оскільки за умов використання принципу капсулювання, інкапсулянт повинна бути гідрофобна сировина, у якій розчинення кальцію неможливо за об'єктивних причин.

Структурування харчових сумішей застосовується в технологіях виробництва продуктів багатьох галузей, таких як кондитерська, молочна, м'ясна, рибна та ін. Виробники все більше коригують структуру відомих продуктів або ж взагалі надають нову текстуру сировини, яке ще недавно мало зовсім інші характеристики та призначення. Одним з яскравих прикладів структурування є виробництво крабових паличок з м'яса сурімі та нагетсів з м'яса риби та молюсків. З впровадженням технології структурування та реструктурування значно розширився не лише асортимент нових напівфабрикатів та готових продуктів, а й область їх застосування. Структурування охоплює великий ряд методів, заснованих на використанні потенціалу сировини або введення додаткових компонентів, таких як гелеутворювачі та загусники. Процес здійснюється за участю білків, вуглеводів, в основному пектинів, агару, каррагинанів, альгінатів, камедей та їх комбінацій [61–64].

Завдяки використанню структуроутворювачів можливо створення продуктів з заданими органолептичними та реологічними властивостями. У якості структуроутворювачів використовують гелеутворювачі білкової природи (желатин) та вуглеводної (агар-агар, пектин, ксантанова та гуарова камеді, альгінат натрію, карагінани та інш.). Залежно від складу одержані напівфабрикати характеризуються певними властивостями, притаманними обраному гелеутворювачу [7, 65, 66].

Виробництво реструктурованих харчових продуктів з м'яса, риби, морепродуктів, зернових, а також овочів, плодів і ягід є поширеною практикою у харчовій промисловості США і країн Західної Європи. Відомі різні способи виробництва таких продуктів. Всі вони передбачають формування подрібненої сировини з додаванням різних гелеутворюючих речовин, у тому числі, шляхом екструзії або іншим механічним методом, а також можуть включати термічну обробку, таку як нагрівання або охолодження. Багато з цих способів засновані на використанні гелеутворюючих систем, що включають AlgNa та Ca^{2+} . Основні переваги реструктурованих продуктів із використанням альгінатів полягають в тому, що їм можна надавати необхідну форму і текстуру, вони стійкі при нагріванні і охолодженні, мають високі смакові характеристики та володіють лікувально-профілактичними властивостями. При цьому склад та концентрації рецептурних компонентів обирають відповідно до особливостей конкретної харчової системи та поставленою технологічною метою. Особливий інтерес для цього дослідження представляє досвід переробки продуктів на основі рослинної сировини, зокрема овочів, плодів та ягід [67, 68].

Науковцями [69] розроблена технологія структурування гранульованого напівфабрикату для солодких страв за принципом змішаного термотропноіотропного гелеутворення. Процес утворення гранул реалізований на принципі змішаного гелеутворення, де сітки змішаного гелю утворюються паралельно: термотропних – за рахунок виникнення надмолекулярних водневих сшивок термотропних полісахаридів – агару або карагінану та іотропних – за рахунок утворення хелатних комплексів Alg_2Ca . Ці два процеси відбуваються одночасно у часі, але з різними швидкостями. Взаємодія AlgNa з Ca^{2+} – миттєва реакція, що супроводжується утворенням Alg_2Ca . На поверхні краплі утворюється оболонка, яка утримує сферичну форму та внутрішній рідкий вміст. Іотропне гелеутворення відбувається з урахуванням законів дифузії та масопереносу із зовнішнього середовища, завдяки чому, Ca^{2+} поступово дифундують із зовнішнього середовища в центр

сферичної форми, яка з плином часу перетворюється на суцільний гель. Швидкість процесу дифузії Ca^{2+} в гранулу залежить від багатьох факторів: властивостей розчину AlgNa та його складу, концентрації кальцію у формуючому розчині, співвідношення концентрацій AlgNa та Ca^{2+} у рецептурної суміші.

Структуру гранули можна коригувати шляхом внесення термотропних полісахаридів, які утворюють гелі зі зниженням температури нижче точки гелеутворення. За широкого асортименту термотропних гелеутворювачів можливо використовувати в технології гранульованих напівфабрикатів сульфатовані полісахариди – агар та j-карагінан, останній здатний утворювати слабкі гелі з кальцієм. З огляду на те, що з підвищенням концентрації сухих речовин у суміші для гранулювання уповільнюється процес гелеутворення, що внесення термотропних полісахаридів перешкоджає процесу гелеутворення. Так як сітки гелю термотропних і іонотропного гелеутворювача розвиваються окремо, без взаємодії між собою, щільність гелю буде рости і, проникаюча здатність кальцію всередину гранули знизиться [9, 63, 69].

Науковцями [7, 61, 70] розроблена технологія реструктурованого напівфабрикату з дині та досліджено вплив на текстуру нового продукту від вмісту AlgNa, карбонату кальцію, цукру та лимонної кислоти. За результатами досліджень під час збільшення концентрації AlgNa відбувається зміцнення сітки сформованого гелю, що призводить до зменшення ступеня penetрації. Під час збільшення концентрації CaCO_3 від 0,2 % до 0,6 % відбувається зміцнення сітки гелю за рахунок того, що зростає кількість Ca^{2+} , яка бере участь у реакції гелеутворення. При подальшому збільшенні концентрації CaCO_3 від 0,6 % до 1,0 % відбувається збільшення пористості системи. Збільшення концентрації цукру білого у системі від 5,0 до 20,0 % спостерігається зменшення ступеня penetрації, одночасно збільшується твердість, зчеплення та еластичність зразків гелю. Введення лимонної кислоти у концентраціях до 0,1 % збільшує ступінь penetрації, при цьому спостерігається невелике збільшення твердості та

еластичності. Подальше збільшення концентрації лимонної кислоти до 0,3 % призводить до зменшення ступеня penetрації, що викликано в першу чергу зменшенням однорідності структури зразків. Введення в систему лимонної кислоти в концентраціях більше 0,3 % не представляється доцільним, тому що викликає посилення кислого смаку, що погіршує смакові показники напівфабрикату.

Слід зазначити, що вітчизняними та закордонними вченими на основі багаторічних досліджень доведена актуальність застосування у технології харчової продукції добавок та наповнювачів, які модифікують й стабілізують їх структурно-механічні властивості. Це достатньо велика група речовин різноманітної хімічної природи, як рослинного, так і тваринного походження, що мають полімерну природу. Класифікуються натуральні гідролоїдні стабілізатори залежно від морфологічної належності: білкової природи (желатин, казеїнати, альбуміни); витяжки з рослин (гуміарабік, гхати, карайя, трагакантова камедь); камеді з насіння рослин (рожкове дерево, гуарова, псиліум); крохмаль і його модифіковані види; мікробні камеді (ксантан); екстракти водоростей (агар, альгінати, карагінан); пектини (низькомолекулярний і високомолекулярний метоксил); целюлози (карбок-симетилцелюлоза натрію, мікрокристалічна целюлоза, гідроксипропілцелюлоза, гідроксипропілметилцелюлоза, тощо) [4, 71, 72].

До основних властивостей гідролоїдних стабілізаторів відносять: здатність до гелеутворення; збільшення в'язкості продуктів і зниження ризику виникнення синерезису; направленої структуризації продуктів, поліпшення їх сенсорних і технологічних характеристик; регулювання харчової цінності продуктів з одночасним зниженням енергетичної цінності; зниженням витрат сировини, а тим самим зниження собівартості готової продукції [42].

В сучасній науковій літературі відмічається, що більш широке використання серед вищезазначених гідролоїдів отримали полісахариди.

Завдяки своїм іонообмінним властивостям і комплексоутворювальній здатності [23].

Розроблено спосіб одержання імітаційного шпику на основі приготування жирової емульсії з використанням солей альгінової кислоти та солей кальцію. Затвердіння емульсій відбувається на холоді, за рахунок іотропного гелеутворення [49].

Альгінат натрію використовують в технології аналогів зернистої ікри. Технологія виготовлення передбачає приготування вихідної суміші для формування гранул, що містить білковий компонент, AlgNa, смако-ароматичні та фарбувальні речовини у певному співвідношенні. Потім проводять формування гранул у розчині CaCl_2 та витримування гранул в розчині хітозану. Одержані гранули відокремлюють, промивають та фасують. Аналог харчової зернистої ікри має структуру та консистенцію, характерну для натуральної зернистої ікри [7, 21, 73, 74].

Під час виготовлення паст, паштетів, кремів з м'яса та риби альгінати застосовують як добавки, що зв'язують воду, що перешкоджають синерезису білкових з'єднань та сприяють одержанню фаршу певної консистенції. У технологіях структурованих м'ясних продуктів використовується здатність альгінатів до гелеутворення в присутності Ca^{2+} , зазвичай у вигляді ацетату, сульфату, лактату, карбонату. При цьому в якості кислотних агентів застосовують лимонну, молочну, фосфорну кислоти, глюконо- δ -лактон. Альгінати використовують як додатковий компонент у виробництві мармеладу, пастилки для зниження витрати основного гелеутворювача – агару, желатину, фуцелану. Міцність гелю залежить від концентрації Ca^{2+} , взаємопов'язаної з рН середовища. Відомо, що процес гелеутворення відбувається в кілька етапів: за невеликого вмісту Ca^{2+} - зближення та орієнтація молекул альгінату; за умов збільшення Ca^{2+} утворюється гель, а передозування Ca^{2+} , зі збереженням інших

умов приготування гелю незмінними, - випадання Al_2Ca в осад (коагуляція гелю)[29, 61, 75, 76].

1.2.2. Дослідження принципів екструзійного формування капсульованих систем з внутрішнім гідрофобним вмістом

Більшість технологій капсулювання побудовані на реалізації принципу термодинамічної несумісності компонентів оболонкоутворювача та інкапсулянту. Для капсулювання гідрофобних речовин, у тому числі олієжирової сировини, використовують полярні розчини полімерів, здатних, за певних умов, до контрольованого плівкоутворення, тобто формування оболонки капсули. Позначений принцип є основою здійснення процесів капсулювання та базується на поверхневих явищах, які виникають на кордоні поділу фаз рідин, що не перемішуються) [77, 78].

Одним з перших та детально вивчених методів капсулювання гідрофобних текучих систем були методи з використанням в якості плівкоутворюючого термотропного матеріалу желатину, який здатен формувати твердоподібну поверхню капсул шляхом екструзії в середовищі неполярних речовин (олій). Це є обов'язковою умовою, оскільки при обмеженому змочуванні речовин, що капсулюються, розплавом желатину під час капсулювання відбувається формування крапель, які в результаті дії поверхневих сил набувають термодинамічно вигідну кулеподібної форми з утворенням безшовних капсул. З колоїдної точки зору, саме обмежена здатність до змішування системи «олієжирова сировина - вода» забезпечує утворення чіткої межі розділу фаз, що перешкоджає розтіканню плівкоутворювального матеріалу на поверхні крапель [78, 79].

Вивільнення внутрішнього вмісту капсул відбувається в результаті руйнування оболонки внаслідок роздавлювання, розчинення, плавлення, нагрівання, спалювання або за рахунок поступового виділення речовин у

середовище шляхом дифузії через проникну оболонку капсули зі швидкістю, що залежить від її товщини та пористості [80].

У більшості випадків плівкоутворюючий матеріал являє собою рідиноподібну фазу (розплав або розчин), у такому стані він може з легкістю розподілитися по поверхні речовини, що підлягає капсулюванню, та вкрити її суцільною плівкою, яку потім різними способами переводять у твердий стан. Як матеріали для оболонок, що забезпечують герметичність капсул, використовують велику кількість натуральних і синтетичних полімерів. Але спектр плівкоутворювачів, придатних до використання у складі харчових продуктів та медичних препаратів, обмежується вимогами щодо їх токсичності для організму людини [80].

Практично всі методи капсулювання об'єднує загальна ознака - застосування розчинів плівкоутворювачів, які термодинамічно несумісні з речовинами, що підлягають капсулюванню. Звичайно, для капсулювання неполярних гідрофобних рідин та нерозчинних у воді речовин використовують водні розчини полімерів, а для капсулювання полярних гідрофільних речовин середовищем для проведення процесу є неполярні органічні рідини [81, 82].

Оскільки капсулюванню підлягають речовини з різними фізико-хімічними властивостями, на практиці застосовується значна кількість методів здійснення процесу та їх комбінацій, які умовно поділяють на фізичні (напилювання в псевдозрідженому шарі, розпилювання, екструзія, конденсація парів), хімічні (утворення нової фази шляхом зшивання полімерів, поліконденсації та полімеризації) та фізико-хімічні (коацервація, осадження введенням нерозчинника, утворення нової фази під час зміни температури, випаровування леткого розчинника, затвердіння диспергованих розплавів, екстракційне заміщення) [82, 83].

Фізичні методи капсулювання засновані на механічному нанесенні оболонок на частинки речовини. Під час мікрокапсулювання у центрифугах або пристроях типу «труба в трубі» частинки речовин, що капсулюються, (твердих

або рідких) проходять через плівку розчину плівкоутворювача (екструзія), покриваються нею, утворюючи капсули. Подальше охолодження капсул або обробка зшивними агентами приводить до затвердіння оболонок [84, 85].

Хімічні методи капсулювання забезпечують утворення оболонок капсул за рахунок зшивання високомолекулярних сполук дифункціональними агентами, а також унаслідок полімеризації та поліконденсації на поверхні речовин, що капсулюються. Під час здійснення процесу в системі відбуваються хімічні перетворення, що приводять до переходу розчинних полімерів у нерозчинний стан з утворенням нової фази (оболонки капсул), при цьому молекулярна маса полімерів збільшується, а їх спорідненість з розчинником зменшується [86].

Фізико-хімічні методи отримання капсульованих продуктів базуються на виділенні з розчинів, які містять речовину, що капсулюється, нової фази, збагаченої плівкоутворюючим матеріалом, що досягається за забезпечення умов розшарування полімеру та розчинника. Розшарування на дві фази здійснюють шляхом зміни температури, рН та складу систем, зокрема видаленням розчинника (наприклад, випаровуванням) або введенням речовин, що погіршують умови розчинення полімерів [87].

Одними з найперших розроблених та детально вивчених методів капсулювання були методи з використанням як плівкоутворюючого матеріалу желатину, який під час охолодження утворює гелі зі зв'язуванням значної кількості вологи та здатен формувати на поверхні капсул твердоподібні оболонки. Умовою ефективного відкладання полімеру (желатину) на поверхні краплин іншої рідини є обмежене змочування речовини, що капсулюється, плівкоутворюючим матеріалом. За забезпечення цієї умови (під час використання рідин, що не змішуються, наприклад, водного розчину желатину та олії) під час капсулювання відбувається формування краплин, які внаслідок дії поверхневих сил набувають кулеподібної форми (термодинамічно найбільш вигідної), поверхня яких обволікається плівкоутворюючим матеріалом, що

несумісний з умістом капсули. Затвердіння оболонки желатинових капсул на практиці найчастіше здійснюють шляхом їх охолодження у розчинах неполярних речовин (олії) також з метою запобігання розчинення оболонки капсул. Механізм фазових перетворень розчину желатину полягає в зміні конформації макромолекул полімеру під час охолодження та утворення просторової сітки гелю, що стабілізується водневими зв'язками, гідрофобними та іншими силами міжмолекулярної взаємодії. Унаслідок переходу системи з рідиноподібного у твердоподібний стан відбувається утворення гелеподібної оболонки капсул та фіксується їх кулеподібна форма [88, 89].

Сьогодні желатинові капсули знайшли дуже широке застосування у виробництві фармацевтичних препаратів та у технології функціональної харчової продукції. Розробка технологічних прийомів введення спеціальних інгредієнтів до складу желатинових мас, в тому числі полісахариду морських водоростей - AlgNa, з метою модифікації їх властивостей дозволила вдосконалити процес виготовлення капсул, підвищити їх стабільність та забезпечити контрольоване вивільнення вмісту (біологічно-активної або лікарської речовини) у потрібній ділянці шлунково-кишкового тракту. У желатинові оболонки для харчових та профілактичних цілей традиційно капсулюють олії, жир риб'ячий, ефірні масла та жиророзчинні вітаміни. Отже, спектр речовин, що можуть бути інкапсульовані у желатинові оболонки, обмежується їх полярністю, а самі капсули мають високу лабільність до дії температури. Треба відзначити, що до недоліків здійснення процесу, відноситься й необхідність відмивання капсул від олії, що часто використовується як формуюче середовище. Екстракція речовин до олії вимагає проведення операцій її очищення та регенерації з застосуванням органічних розчинників, що в свою чергу потребує спеціального устаткування для безпечного проведення процесу. Тому, незважаючи на всі переваги використання желатину для формування оболонки капсул, інтенсивно розвивається напрямок використання й інших полімерів рослинного та

тваринного походження в технологіях отримання капсульованих продуктів [89–91].

Відзначено, що як плівкоутворюючі матеріали під час капсулювання, доцільно використовувати такі речовини, як білки, декстрини, пектини, альгінати, камеді, крохмалі, віск та ліпіди, похідні целюлози тощо.

Більшість розробок в цій галузі стосується капсулювання лабільних до впливу кисню повітря, зволоження або температури систем: олій, ароматизаторів, біологічно-активних речовин, вітамінів, ферментів, пігментів, барвників, емульгаторів, ефірних масел та ін. [83, 92].

У роботах [83, 93] показано, що застосування капсулювання для іммобілізації ароматичних речовин має значні перспективи та дозволяє захистити леткі сполуки, що входять до їх складу, від випаровування, забезпечити стабільність ароматизаторів під час зберігання та точно встановити умови, за яких відбувається вивільнення ароматичних речовин. Зокрема, значний інтерес являє собою створення капсульованих ароматизаторів для використання у складі екструдованих харчових продуктів, які в процесі виробництва підлягають термічному та механічному впливу, сухих сумішах для супів та напоїв, швидкорозчинних каві та чаю, кондитерських виробів тощо.

Дослідженнями вчених підтверджено ефективність використання капсулювання для захисту жирів риб, в тому числі й акул, та олій, що характеризуються високим ступенем ненасиченості, від окислення. У роботах [32, 38, 94] було досліджено вплив різних чинників: концентрації речовин, виду матеріалу оболонки (модифікована целюлоза, декстрини, ізоляти білка сої, AlgNa), зволоження на здатність ліпідів до окислення та підтверджено високу стабільність інкапсульованих жирів та олій, що дозволяє збільшувати термін їх зберігання.

Все більшої актуальності в останні роки набуває напрямок створення функціональної продукції харчування з інкапсульованими мікронутрієнтами, такими, як пробіотики, ферменти, мінеральні речовини та вітаміни.

Вченими [7, 17] показано, що застосування капсулювання для пробіотиків та молочнокислих культур сприяє захисту клітин від бактеріофагів, збільшує їх виживання під час сушіння, заморожування, зберігання харчових продуктів та забезпечує стабільність бактерій в умовах шлунку людини.

Авторами [62] запропоновано використовувати капсульовані ферменти алкалазу та протеазу, що призначені для перетравлювання яєчного альбуміну, для зниження алергенної активності окремої харчової продукції.

Для запобігання впливу зовнішнього середовища на нестійкі речовини розроблено способи одержання капсульованих продуктів, що містять мінеральні речовини (зокрема, Ca, I, Pe), вітаміни A, E, D, C, β -каротин, жирні кислоти, лютеїн, зеаксантин, лікопін, олігосахариди, дріжджі з метою їх введення до складу йогуртів, безалкогольних напоїв, пастоподібних продуктів, виробів з круп, десертів та відзначено, що вивільнення активних речовин відбувається під час перетравлювання їжі поступово, забезпечуючи таким чином їх максимальне засвоєння та позитивну на організм людини дію. В роботах [62, 95] як біологічно-активні інгредієнти для капсулювання запропоновано використовувати спиртові та масляні екстракти лікарських трав та рослин, зокрема з обліпихи, женьшеню, звіробою, радіоли, ромашки, чабрецю, календули, валеріани.

Таким чином, сьогодні капсульовані продукти пропонуються як перспективні засоби цілеспрямованої доставки нутрієнтів у визначені ділянки кишковошлункового тракту, забезпечуючи їх максимальну біодоступність, підвищуючи аутентичність та біологічну цінність харчової продукції.

Загальноприйнятим фізико-хімічним методом одержання альгінових капсул є екструзія розчину AlgNa з різноманітними наповнювачами у вигляді краплин розміром 0,1...3,0 мм до формуючого середовища - розчину CaCl₂. Цей метод одержав назву дифузійного зовнішнього гелеутворення. При цьому на початковому етапі, у результаті іонотропного гелеутворення, формуються міцні

еластичні оболонки на основі Alg_2Ca на поверхні краплин, але внаслідок вирівнювання через певний час капсули перетворюються на сунювання концентрацій Ca^{2+} цільні гелеподібні гранули. Розмір гранул залежить від діаметру каплеутворюючих фільтрів екструзійного пристрою та в'язкості розчину AlgNa [7, 96].

Враховуючи те, що гелі Alg_2Ca мають високу пористість, виникла проблема створення оболонок для альгінових гранул. За звичайних умов альгінові гранули з оболонками (які називають капсулами) більш стійкі, ніж альгінові гранули без них. Найчастіше як матеріал для виготовлення оболонок використовують поліпептиди та хітозан. Відомо два способи отримання гранул з альгінатполікатіонною оболонкою. У першому способі оболонка формується у просторі між альгіновим розчином та розчином полікатіону під час їх змішування. Надалі фіксують форму капсул шляхом їх обробки в розчинах CaCl_2 , при цьому відбувається гелеутворення ядра капсул – розчину AlgNa . У другому способі спочатку отримують альгінові гранули традиційним способом, а потім здійснюють їх обробку розчином полікатіону. При цьому одержують капсули з оболонкою, товщина якої може дорівнювати 1 мм навколо альгінових гранул [7, 97].

Одержання альгінат-кальцієвих оболонок можливе шляхом багатоступеневого формування: на першому етапі формуються гранули з будь-якого матеріалу, на другому – гранули покривають розчином AlgNa , на третьому – оболонку фіксують витримуванням гранул у розчинах полівалентних металів.

Широке використання знайшли й емульсійні методи одержання альгінових гранул, згідно з якими шляхом диспергування розчину AlgNa з органічними гідрофобними розчинниками (наприклад, ізоаміловим спиртом) одержують емульсії зворотного типу «вода в олії», до яких вводиться розчин CaCl_2 . Гелеподібні гранули, що утворюються при цьому, відділяють центрифугуванням та промивають кілька разів у розчині CaCl_2 [80, 98].

Відомі технології капсулювання ЛХС у желатинових капсулах, які утворюють нетерmostійкі гелі та, за температури, яка сягає вище точки плавлення, переходять у розчин високомолекулярної сполуки (ВМС), тому використання таких капсул у складі харчової продукції, що піддається термічній обробці або реалізуються за температури вищої ніж 35°C є неможливою.

Здебільшого ЛХС можуть перероблятися у капсульовані продукти заданого діаметру, товщини оболонки та її функціонально-технологічних властивостей із використанням гелеутворювачів [102].

Зокрема, відомий спосіб одержання капсул із внутрішнім вмістом на основі жирів шляхом вертикального зверху-вниз коаксіального екструзійного капсулювання оболонкоутворювача та внутрішнього умісту на основі жирів, що знаходяться у рідкому для екструзії стані, в приймальне середовище. У зазначеному способі в якості оболонкоутворювача використовують водний розчин іонотропного полісахариду AlgNa з концентрацією 0,6...4,0 %, а як приймальне середовище використовують двошарове прийомне середовище, яке складається з верхньої жирової фази з температурою 0...60°C та нижнього 10...50 об.% за спиртом водно-спиртового розчину, який містить 0,2...2,0 % розчинних солей кальцію, барію або їх сумішей [101, 102].

Автором апробовано використання капсули з жировим вмістом у складі борошняних виробів, зокрема у складі бісквітів, дріжджових виробів [103–106] тощо. У способах одержання запатентовано, що здоба виконана у формі капсул з полісахаридною термостабільною оболонкою з внутрішнім вмістом у вигляді суміші жирової складової, цукру та/чи цукроподібних речовин, при цьому співвідношення жирова складова: цукор та/чи цукроподібні речовини у вказаній суміші складає як (99,0:80,0)÷(1,0:20,0) (мас. %), де внутрішній вміст капсул додатково може містити 4,0...12,0 % подрібнених харчових волокон [106–112].

Основними цілями процесів капсулювання є збільшення термінів зберігання нестійких продуктів; регулювання швидкості вивільнення умісту капсул; маскування смаку і запаху речовин; запобігання нестійких речовин від дії зовнішнього середовища; пролонгування дії, що зумовлено уповільненням швидкості вивільнення лікарської речовини з мікрокапсул завдяки наявності напівпроникної оболонки; зменшення летючості речовин, що випаровуються, внаслідок їх захисту непроникною для парів і газів оболонкою тощо.

Реструктурування методом капсулювання з одержанням напівфабрикатів із високим вмістом сухих речовин дасть змогу забезпечити високі органолептичні показники, термостабільність у технологічному процесі, мікробіологічну стабільність під час зберігання готової продукції [104, 105].

Одержання альгінат-кальцієвих оболонок для інкапсулювання ЛХС (у загальному плані харчової продукції) у безперервному потоці є актуальним у науковому та практичному плані. Одержання капсульованої продукції з внутрішнім жировим умістом відноситься до складних комплексних задач, які одночасно витікають із об'єктивних фізичних (врахування яких покладено у формування фізичного тіла та форми капсули), хімічних законів (формування гідрогелевої оболонки реалізовано на принципах виникнення «хімічного гелю» за рахунок виникнення поліелектролітного комплексу іонотропного полісахариду) з врахуванням вимог до товарознавчо-технологічних, функціонально-технологічних, мікробіологічних, органолептичних показників тощо [106].

Під час використання в якості оболонкоутворювача іонотропних полісахаридів виникає потреба коаксіально екструдувати за принципом «труба в трубі» розчин оболонкоутворювача (зовнішня труба) і гідрофобної речовини (внутрішня труба) у формуюче середовище повітря в стані сформованих квазістабільних капсул. Під час потрапляння у приймальне середовище реалізуються хімічні потенціали та капсула за текстурою набуває товарний стан [107].

1.3 Сучасні тенденції у процесах структурування ліпідів харчової сировини із заданими функціонально-технологічними та функціональнофізіологічними властивостями

Сучасний розвиток харчової промисловості в Україні, у тому числі олієжирової галузі, обумовлює необхідність формування інноваційної системи, яка полягає у розробці та просуванні нових вітчизняних продуктів та розробок нового покоління, розширенні асортименту з урахуванням реального попиту та потреб споживчого ринку.

На протязі останніх років увага фахівців в галузі оліє-жирової промисловості спрямована на розробку функціональної жирової продукції. Так, замість традиційного асортименту жирової продукції на основі триацилгліцеринів (ТАГ) прийшло нове покоління продукції на основі діацилгліцеринів (ДАГ), які одержано на основі хімічного гліцеролізу [98], що здатні до регулювання процесів метаболізму вуглеводів та накопичення ліпідів в організмі людини. В якості енергетичного субстрату найбільш ефективним є жирові емульсії, що пов'язано з їх нерозчинністю у воді, осмотичною неактивністю, високою регульованою енергетичною цінністю та можливістю забезпечення організму незамінними жирними кислотами, які відіграють важливу роль у відновленні метаболічних та газообмінних функцій організму, забезпечують транспорт жиророзчинних вітамінів, є модуляторами імунних процесів. На даний час в Україні доступні жирові емульсії кількох типів (рис. 1.1) [108].

Структурування ліпідів – принципово новий напрямок харчової індустрії, що дозволило розробити жирову продукцію з поліпшеним хімічним складом та фізіологічною цінністю. В даному випадку природна триацилгліцеридна структура та жирнокислотний склад жиру цілеспрямовано піддається змінам з метою набуття їм заданих фізичних, технологічних, біохімічних та фізіологічних властивостей [109].

До найважливіших представників структурованих ліпідів харчової сировини відносять структуровані триацилгліцерини та полієфіри сахарози, які також називають заміниками жиру. Існують замітники жиру на білковій або вуглеводній основі, молекули яких можуть зв'язувати велику кількість води, знижувати калорійність харчової продукції (у 2...9 разів), але їх фізичні властивості значно відрізняються від ЛХС. З цією метою використовують вуглеводні замітники – низькомолекулярні крохмалі, декстрини, мальтодекстрини та камеді та білкові – білки молочної сировини та яєць [110].

Відповідно до класифікації триацилгліцерини поділяються наступним чином: структуровані, середньоланцюгові (Medium Chain Triglycerides, МСТ) та коротколанцюгові Salatrim (Short And Long Acyltriglyceride Molecule) [109].

Структуровані триацилгліцерини – нейтральні жири, головна складова тваринних жирів та рослинних олій, властивості яких визначаються природою залишків жирних кислот в їх молекулі, а їх фізичні, хімічні та біохімічні властивості залежать від розподілення залишків жирних кислот по окремих позиціях гліцеридної основи. Вони містять значну кількість насичених жирних кислот (пальмітинової, стеаринової, лауринової, капронової, каприлової, бегонової та ін.), мають більш високу температуру плавлення та тверду консистенцію. Жири, до складу яких входить багато моно- та поліненасичених жирних кислот (ПНЖК) (арахідонової, олеїнової), називаються оліями та за звичайної температури знаходяться в рідкому стані [111].

Під МСТ розуміють триацилгліцерини, які містять залишки середньоланцюгових (що містять менше 12 атомів вуглецю) жирних кислот. Дослідження показали, що такі триацилгліцерини за фізіологічним ефектом перевершують традиційні жири, а також їх суміші. Середньоланцюгові триацилгліцерини менш калорійні, ніж звичайні жири та олії. Більш цього, вживання МСТ у порівнянні з LCT має наступні переваги: покращене ниркове очищення з меншою можливістю відкладення в організмі жиру, зменшення білкових втрат [112, 113].

Salatrim – узагальнена назва родини структурованих триацилгліцеринів, що включають суміш жирних кислот, які містять хоча б одну коротко жирну кислоту та довголанцюгову, що випадковим чином включені в гліцеридну основу. Оскільки коротколанцюгові жирні кислоти мають меншу калорійність у порівнянні з довголанцюговими, тому, наприклад, стеаринова кислота поглинається організмом не повністю, калорійність Salatrim становить 55,0 % або 5/9 від калорійності звичайних жирів. Суміші Salatrim з різним вмістом коротко- та довголанцюгових жирних кислот мають різні функціональні та фізичні властивості, такі як температура плавлення, твердість та зовнішній вигляд.

Структуровані ліпіди Salatrim можуть застосовуватися у виробництві шоколадної глазури, чіпсів, карамелі, начинки для кондитерських виробів та молочних продуктах, таких як сметана, морозиво та сир кисломолочний [98].

Триацилгліцерини неможливо структурувати шляхом хімічної або «ненаправленої» переетерифікації. На теперішній час технологічні передумови направленої структуризації триацилгліцеринів полягають у застосуванні ферментів, зокрема ферменту – ліпази. Широкому використанню ферментів сприяє їх функціонально-технологічна ефективність – вони сприяють зниженню витрат сировини, розширенню асортименту, але вони є унікальними та специфічними через вузько спрямовану каталітичну дію, що дозволяє одержувати продукти конкретного призначення. Так, наприклад, у виробництві заміника какао-масла використовується специфічна ліпаза з грибової культури *Rhizomucor miehei* [114].

Сьогодні на світовому споживчому ринку серед заміників жирів харчового призначення існують синтетичні їх замітники, які мають різну хімічну природу, ступінь перетравлювання та засвоюваності, а також різний вплив на шлунково-кишковий тракт. Із синтетичних заміників жиру найбільш відомі ефіри жирних кислот із цукрами, такі як поліефір сахарози. Переетерифікація сахарози метиловими ефірами жирних кислот, одержаних із

натуральних жирів, дає в результаті полієфір сахарози (ПЕС). Подібний продукт, Olestra® (Handelsname Oleanä), був дозволений до використання у США для виробництва олій для фритюру (оліє-жирових сумішей та масел), картопляних чіпсів та снєків. На ПЕС не діють ензими травного тракту (ліпази), отже, у кишківнику ПЕС практично не всмоктуються. Слід підкреслити, що синтетичні замітники жиру у більшості країн поки що не використовуються у харчуванні людини, у зв'язку з інтенсивним вивченням їх нешкідливості та ефективності як заміників жиру [115].

На теперішній час на ринку існує широкий асортимент ЛХС, які мають природний жирнокислотний склад та моделюються за рекомендаціями медицини, фізіології харчування, дієтології із урахуванням потреб населення. Промислові зразки цієї категорії представлені оліями рідкими та твердими, жирами рідкими та твердими, гідрогенізованими кулінарними та кондитерськими жирами, маргаринами тощо [108, 116].

Промислова переробка олій рослинних, в основному, представлена виробництвом сумішей рослинних, збагачених вітамінами, каротином, антиоксидантами тощо, які використовуються як самостійний продукт, так і у вигляді наповнювачів харчових систем. Така переробка направлена на підтримку здоров'я нації та укріплення систем організму людини, а також забезпечення та формування характерних органолептичних та структурно-механічних властивостей готової продукції [117].

До функціональних жирових продуктів відносяться:

- купажовані рослинні масла, жири та їх суміші зі збалансованим жирнокислотним складом;
- емульсійні жирові продукти, що містять у жировій фазі купажовані рослинні масла, жири та їх суміші, збагачені функціональними інгредієнтами;
- спеціальні харчові жирові продукти, призначені для промислової переробки (напівфабрикати для інших продуктів), жирова основа яких містить купажовані рослинні масла, жири та їх суміші [112, 118].

Поряд із збагаченням жирних продуктів ПНЖК, вітамінами, фосфоліпідами, стеринами тощо одним із перспективних напрямів є збагачення пребіотиками, зокрема інуліном (високомолекулярний вуглевод, розчинний у воді), який під час гідролізу за допомогою кислот утворює фруктофуранози та невелику кількість глюкопіранози. Встановлено, що інулін здійснює позитивний вплив на імунітет, сприяє зниженню рівня тригліцеридів та холестерину в крові, що має велике значення для зменшення ризику серцево-судинних захворювань. Науковцями [114] розроблено рослинно-жирові та рослинно-вершкові спреди зниженої жирності (з масовою часткою жиру 40,0 %), що мають високі смакові якості та текстуру, близькі до характеристик продукту звичайної жирності.

Суміші рослинних олій мають широкий спектр застосування – безпосереднє використання у їжу, в технологіях салатних заправок, інших жирних продуктів (маргаринів, спредів, майонезів, соусів).

Олія рослинна – є класичною сировиною у виробництві маргарину, під час виготовлення якого дотримуються технологічних заходів, що забезпечують максимальне збереження природних властивостей жирних компонентів, збалансованість їх за жирнокислотним складом, збагачення комплексом добавок в першу чергу, вітамінів А, Д, Е, К, фосфоліпідів, стеринів, каротину тощо. Разом з тим традиційний асортимент вітчизняних маргаринів не повністю відповідає вимогам щодо якісного жирнокислотного складу, вмісту ПНЖК, споживних властивостей (консистенція, смак, запах). У цьому відношенні найбільш перспективними є м'які маргарини поліпшеної якості, у тому числі дієтичні, які набувають все більшого поширення за кордоном та виробляються в Україні, але в незначних обсягах [115–117].

З огляду на технологію виробництва маргаринів зазначено, що технологічний процес складається з трьох основних процесів: емульгування, охолодження та механічна обробка емульгованого жиру з іншими рецептурними компонентами. Для його виробництва використовують наступні

олії: соняшникову, бавовняну, соєву, ріпакову, саломаси, переетерифіковані жири, вершкове масло, універсальні жирові суміші, кокосову, пальмоядрову, пальмову олії, пальмовий стеарин, пальмітин бавовняної олії та ін. Жири, крім вершкового масла, повинні бути рафіновані, дезодоровані, через що вони забезпечують високу якість та харчову безпеку продукту та харчової продукції з його використанням.

Не зважаючи на доволі широкий рецептурний асортимент виробництва кулінарних, кондитерських, хлібопекарських жирів основною сировиною служать харчові рослинні та тваринні саломаси з температурою топлення $t = 31,0...34,0^{\circ} \text{C}$ (60,0%), рідкі олії рослинні (25,0 %), тваринні топлени жири – свинячий, яловичий, баранячий (15,0...35,0%), переетерифіковані жири з метою поліпшення консистенції. В якості функціонально-технологічної добавки вводять: фосфатидний концентрат, вітаміни, антиоксиданти, ароматизатори, барвники. Технологічна схема одержання жирів цієї групи включає такі операції: підготовка рецептурних компонентів, їх дозування, змішування, охолодження та кристалізація, фасування, пакування.

На сьогоднішній день в літературних джерелах наведено дані щодо використання олії рослинної у виробництві рибних консервів, майонезів, кулінарної та кондитерської продукції у вигляді наповнювачів [118].

Споживання жирів тваринних твердих на тлі скороченого споживання або відсутності у раціоні олій та жирів морської риби, а також повне виключення жирів з раціону призводить до хронічного дисбалансу та нестачі ПНЖК в раціоні харчування. До аліментарно-залежних захворювань, викликаних дефіцитом ПНЖК, відносяться: ожиріння, гіпертонія, аритмія, атеросклероз, тромбози, цукровий діабет, псоріаз, запальні процеси, доброякісні пухлини, рак. ПНЖК, жиророзчинні вітаміни та фосфоліпіди прийнято відносити до такої групи біологічно активних речовин, як нутрицевтики, тобто представляють собою есенційні нутрієнти та є природними інгредієнтами їжі.

На сьогоднішній день практично жоден з видів натуральних жирів та олій, які переробляються промисловістю, не можна вважати оптимальним за фізіологічними параметрами, в першу чергу, за жирнокислотним складом. Олії рослинні є джерелом жиророзчинних вітамінів і фосфоліпідів тощо. Розробка жиророзчинних композицій з певним співвідношенням ПНЖК може розглядатися як актуальне та практично значимий напрям у виробництві жирових продуктів для здорового харчування [94].

Слід зазначити, що харчова цінність жирової продукції є жирнокислотний склад, точніше співвідношення поліненасичених та насичених жирних кислот. У роботах [119, 120] висвітлено, що вміст триацилгліцеролів у харчовій продукції повинен складати 10,0...20,0 % ПНЖК, 50,0...60,0 % мононенасичених (МЖК) та 30,0 % насичених (НЖК) жирних кислот.

У роботах проф. Нечаева А.П. [18] досліджено, що на частку есенціальних жирних кислот повинно припадати А – 6,0 % енергетичної цінності харчового раціону, а співвідношення ПНЖК родин омега-6 та омега-3 складало не більше 10 : 1. Так, вченими [120] розроблено та впроваджено технології структурованих ліпідів із збалансованим жирнокислотним складом – спредів на основі вершкового масла, саломасу соняшникового та кокосової олії із додаванням ріпакової олії рафінованої. Проведені дослідження показали, що розроблені спреди підвищеної біологічної цінності наближаються до формули збалансованого харчового раціону та можуть бути рекомендовані до використання в оздоровчо-профілактичному й дієтичному харчуванні.

Збалансоване співвідношення омега-3/омега-6 кислот відрізняє спреди від традиційних аналогів на основі олії соняшникової. При цьому співвідношення між ліноленою та лінолевою кислотами в розроблених спредах становить 1:4, а співвідношення між насиченими, мононенасиченими й поліненасиченими жирними кислотами 2:3:1 відповідно [121].

Особливості технології виробництва спредів дозволяють застосовувати поряд з молочними компонентами велику кількість компонентів рослинного

походження, головним чином олій рослинних. Завдяки їх присутності спреди порівняно з вершковим маслом набувають ряд споживчих переваг: мають регульовану температуру замерзання, пластичну консистенцію, містять більшу кількість вітамінів та біологічно активних речовин, меншу кількість холестеролу. Збалансоване співвідношення омега3/омега-6 кислот відрізняє спреди від традиційних аналогів на основі модифікованих жирів та олії соняшникової. При цьому співвідношення між ліноленою та лінолевою кислотами у розроблених спредах становить 1:4, а співвідношення між насиченими, мононенасиченими та поліненасиченими жирними кислотами – 2:3:1 [122].

Найбільш ефективним напрямом створення жирових продуктів зі збалансованим за складом і співвідношенню ПНЖК ω -6 та ω -3 є одержання купажованих олій рослинних. За даними дієтологів, збалансованими можуть вважатися жири, які містять в своєму складі 30,0 % насичених, 50,0...60,0 % мононенасичених та 10,0...20,0 % ПНЖК [123]. Для створення купажів з рослинних олій рекомендується використовувати технологічно зручні та поширені у виробництві олії рослинні такі як соняшникова, кукурудзяна, рапсова та соєва. Однак, в композиції олій рослинних, що мають у складі лляну олію, потрібно вживати тільки в холодному вигляді, не піддаючи тепловій обробці. При цьому масова частка олії лляної в композиціях не повинна перевищувати 5,0 %, так як вона має специфічний запах, що може негативно позначитися на органолептичних характеристиках купажованих рослинних олій [112].

Начасі, широкого розповсюдження набули структуровані ЛХС із використанням β -каротину, як ефективного збагачувача, барвника та антиоксиданта [124].

В останні роки нові сировинні та технологічні процеси були вивчені в якості потенційних альтернатив для структурування матеріалів на основі ЛХС, спрямованих на зниження вмісту насичених та транс жирних кислот у харчовій

продукції. У науковій літературі описується потенційна альтернатива: використання декількох компонентів для структурування ЛХС природного або синтетичного походження, які можуть проявляти свої функціонально-технологічні властивості на молекулярному рівні. Ці молекулярні агенти діють на процес структурування ліпідних систем на хімічному рівні, змінюючи їх властивості, такі як термостійкість, поліморфна стабільність та мікроструктура. Нетрадиційні структуровані ліпідні системи, що складаються з НЖК, таких як рідкі або напівтверді рослинні олії, можуть бути структуровані у вигляді гелів, створюючи безперервні мережі молекул, які зв'язуються в рідких кристалах, міцелах, утворюючи зворотні двошарові структури у формі паличок. Цей особливий тип структурування називається оліогелями («oleogels»), які представляють собою в'язко-пружні матеріали, що складаються зі структуруючих агентів та неполярної фази (органічної сполуки) [79, 94, 125].

Оліогелі можуть бути утворені з різних типів структуроутворювачів, які мають різні механізми гелеутворення. Найбільш відомими механізмами гелеутворення є наступні:

- кристалізація жирних кислот у довгі вуглеводневі ланцюги, які після досягнення заданої концентрації здатні утворювати конформації кристалів, досить сильні, щоб утримувати олію та сприяти утворенню твердої структури під час охолодження [94];

- організація самочинно фібрилярних ділянок, які утворюються шляхом односпрямованого зростання кристалів;

- утворення полімерних ділянок;

- утворення зворотних сферичних міцел;

В якості органічних сполук у рецептурному складі оліогелей викорисують етилцелюлозу (ЕС), природні воски та оріназол.

Перспективним напрямком одержання оліогелів є використання ЕС, як речовини для структурування харчових оліє-жирових систем шляхом заміни

частки жиру. ЕС є похідною целюлози, що одержана шляхом заміни гідроксильних кінцевих груп целюлози на етильні. Висока температура гелеутворення ЕС відкриває можливість виробництва оліогелей з регульованою точкою плавлення. Процес структуроутворення полягає у фракціонуванні хімічних компонентів з середини та зниженні швидкості охолодження оліогелю під час утворення гелевої структури за заданої концентрації ЕС. При цьому утворюються дві області гелю – м'яка та тверда, співвідношення яких залежить від градієнту температури, кінетичних та термодинамічних впливів на процес [125].

Воски залишаються одним з найбільш вивчених структуроутворювачей для жирової фази в усьому світі. Серед них найбільш поширені канделійській, карнаубський, рисовий, бджолиний та соняшниковий віск. Структуроутворюючі властивості восків проявляють себе вже за концентрації $C \approx 3,0 \%$ [80].

У харчовій промисловості оліогелі на основі восків використовуються для повної або часткової заміни жиру – кулінарних жирів, маргарині, вершків [119].

Віск соняшниковий складається з ефірів воску (C38-C54, насичений, 66,0...69,0 %), жирних кислот (12,0...16,0 %), жирних спиртів (11,0...13,0 %) та вуглецю (6-7). Соняшниковий віск здатний утворювати оліогелі в концентраціях 0,5...10,0 %, а температура його плавлення становить $t_{пл} = 47...67^{\circ}\text{C}$ [126, 127].

Карнаубський віск виробляється з листя бразильської пальми, для одержання гелю потрібна мінімальна його концентрація $C = 4,0 \%$, а час гелеутворення складає $\tau = 13,5 \times 60$ с за температури $t = 18...20^{\circ}\text{C}$. Карнаубський віск характеризується найменшою твердістю серед інших рослинних та тваринних восків [128].

Відомі технології виробництва кондитерських виробів з високим вмістом НЖК із використанням оліогелів на основі олії каноли з канделільним воском. Включення канделілового воску у концентрації 3,0 % (6,0 мас.%) в олію каноли

дозволило виробити оліогелі з твердими властивостями. Рівень ненасичених жирних кислот в готовому печиві збільшився до 92,0 % [127, 131, 132].

ЛХС широко використовуються у харчових композиціях з метою поліпшення харчової та біологічної цінності харчової продукції. Тверді жири, одержані з рослинних олій шляхом гідрогенізації, переетерифікації та процеси фракціонування широко використовуються в різних технологічних процесах [129].

Вченим [130] розроблено винахід – харчову композицію, що включає один або більше компонентів з числа вуглеводів, білків, харчових волокон або їх сумішей. При цьому композиція додатково містить харчовий оліогель, що включає олію, етилцелюлозу та поверхнево-активну речовину. Спосіб одержання композиції передбачає одержання суміші харчової етилцелюлози у харчовій олії, додавання поверхнево-активної речовини в вищевказану суміш, нагрівання, охолодження суміші з одержанням оліогеля та змішування зазначеного оліогеля з одним або більше компонентами з числа вуглеводів, білків, харчових волокон або їх сумішей. Винахід дозволяє знизити вміст транс-і насичених жирів, а також стабілізувати олії за високих температур.

У конкретних прикладах використання даної композиції є м'ясні продукти, наприклад, продукти з подрібненого м'яса, такі як м'ясо для гамбургера, або продукти з м'ясної емульсії, такі як Болонська копчена ковбаса, мортаделла, франкфуртські сосиски або інші ковбасні вироби. М'ясні продукти даного виду включають 10,0 ...25,0 % білку, 5,0...35,0 % жиру (включаючи олії та структуровані олії) та 40,0...60,0 % води. Як правило, продукти з м'ясної емульсії одержують змішуванням, подрібненням та емульгуванням суміші сировинних матеріалів м'яса (яловичина, свинина, субпродукти) з льодом та не м'ясними інгредієнтами (сіль кухонна, спеції, рослинні та сироваткові білки, харчові добавки для стабілізації кольору) з одержанням таким чином емульсії, що містить дрібні частинки жиру, вкриті білком. Потім емульсію формують та піддають тепловій обробці. Теплова обробка м'ясної емульсії викликає

коагуляцію білків з одержанням еластичної напівтвердої текстури. Таким чином частинки жиру закріплюються у білкову матрицю. Одержаний в результаті продукт з м'ясної емульсії являє собою однорідну гомогенну масу, яка також може містити дискретні шматочки м'яса або інших включень та зберігає форму, надану йому оболонкою. Заміна фракції частки тваринного жиру, яка присутня в таких продуктах, ліпідами, переважно рослинного походження, призводить до одержання м'ясних продуктів з твердою, гумкоподібною текстурою. Однак заміна фракції тваринного жиру оліогелем дозволяє одержати м'ясні продукти з високими органолептичними показниками. Автори винаходу виявили, що міцність гелю, утвореного диспергуванням етилцелюлози та поверхнево-активної речовини в олії, залежить від вибору етилцелюлози, олії, поверхнево-активної речовини та температури дисперсії. Можуть бути використані різні типи олій: соєва, канולי, кукурудзяна, соняшникова, льняна, мигдалева, арахісова, пальмова, пальмоядрова, оливкова, риб'ячий жир, пальмовий стеарин, пальмовий олеїн тощо [129, 133, 134].

Таким чином одержання харчової продукції, у складі якої є ЛХС спрямованої дії, у тому числі збагачених, вітамінізованих, напрямленого використання, профілактичного та лікувально-профілактичного спрямування, структурованої набуває все більшого попиту. Виробники все більше коригують структуру відомої продукції або ж взагалі надають нову текстуру сировині або продукції, яке ще недавно мало зовсім інші характеристики та призначення шляхом впровадження технологічних операцій, хімічних перетворень за рахунок використання хімічних та ферментативних препаратів, впровадження у технологічний процес фізичних, хімічних та біохімічних знань та вмінь сучасної науки з залученням інноваційних підходів до процесу розробки технологій.

1.4 Обґрунтування теоретичних передумов використання іонотропного та термотропного гелеутворення в технологіях капсулювання ЛХС

Структуруючі властивості альгінатів під час додавання зшиваючих солей можуть бути скореговані в бік підсилення або послаблення пружних властивостей гелю, що є дуже важливим з органолептичної та текстурної точок зору. Це відбувається за рахунок додавання речовин, які здатні створювати у розчиннику за певних умов просторову сітку або утворювати комплекси з Alg_2Ca [7, 135]. Але, при цьому, важливо враховувати фізико-хімічну поведінку багатокомпонентних технологічних систем. Тобто попередньо потрібно утворити розчинну систему, у якій містяться як мінімум два полімери у спільному розчиннику.

За колоїдними властивостями вимоги до утворених розчинів у загальному вигляді формуються за можливої фазової поведінки суміші полімерів у розчині. Результатом цього може бути фазове розшарування системи або виникати термодинамічна сумісність полісахаридів у розчині з колоїдними ознаками гомогенності. Згідно теорії сумішей полімерів Флорі-Хаггінса для трикомпонентних систем «полімер – полімер – розчинник», що створюються у технологічному потоці, можуть виникати два типи фазового розшарування – сегрегативний та асоціативний [135].

За сегрегативного типу системи виникають розчини, які характеризуються наявністю як мінімум двох полімерів, як правило нейтрально заряджених. За причини наявності сил відштовхування або різного відношення полімеру до розчинника розчини можуть бути несумісними. За суттю за наявності одного розчинника у системі виникає два розчини, кожен з якого збагачений на один із харчових полімерів. В той же час існує деяка кількість гомогенного розчину, у якого розчинені обидва полімери, але один з них знаходиться у надлишку по відношенню до іншого. За такого складу фактично утворюється два розчини, що не змішуються. Такий тип виникає як результат

колоїдної поведінки розчинених речовин за реалізації керуючих або збуджуючих факторів. Відповідно, під час забезпечення фазового «золь-гель» переходу гелеподібна система буде представлена двома незалежними сітками, взаємодія та вплив яких на властивості гелю можливо визначити лише експериментально [136].

За наявності у розчиннику двох іонотропних полісахаридів, але які мають протилежні заряди, може виникати взаємне тяжіння полімеру з розшаруванням системи асоціативного типу. Також, можуть виникати нерозчинні комплекси, а під час гелеутворення – змішані гелі з «хімічною» структурою сіток.

Розрізняють чотири види систем, які можуть бути використані для модифікації оболонки капсул, до складу яких входить спільний розчинник та два харчові полімери:

а) Розчин незаряджених (нейтральних) полімерів. В технології ЛХСК він не може бути використаний, оскільки гелеутворювач AlgNa відноситься до іонотропних полісахаридів. Але в його структурі існують полімерні дільниці, які не несуть заряду. Розчин нейтрального полімеру та електроліту є термодинамічно сумісними за умови змішування без фазового розшарування та висадження. Розчин здатен підвищувати в'язкість порівняно з монокомпозиційними системами за рахунок асоціації полімерів як результат виникнення водневих зв'язків. Стабільність бінарного розчину забезпечується розгортанням у розчиннику поліелектроліту, що забезпечує утворення гомогенної суміші розчину з нейтральним полісахаридом. У випадку гелеутворення за рахунок нейтралізації електроліту (в нашому випадку – утворення гелю Alg_2Ca) технологічна система може розшаруватися на дві фази, що не змішуються. Ось чому гелеутворення повинно відбуватися одночасно з формоутворенням кінцевого продукту (в нашому випадку – утворення кулястої форми капсули) [2]. Поліелектролітами є полімери зі вмістом іоногенної групи, які набувають зарядженої форми у водних розчинах внаслідок дисоціації функціональних груп. Тоді макромолекула знаходиться у

стані поліаніону, навкруг якого є еквівалентна кількість протиіонів. До такого стану переходять полікислоти, утворюються поліаніони, полілуги – полікатіони, поліамфоліти, поліцвіттеріони та ін. [133, 134]. За ступенем дисоціації такі розчини розрізняють як сильні – іонізація не залежить від рН середовища та слабкі, які здатні до часткової іонізації. Альгірати відносяться до слабких полікислот [137].

б) Технологічні системи, які містять однойменно заряджені поліелектроліти та характеризуються термодинамічною несумісністю. Сегрегативний тип поведінки таких систем призводить до фазового розшарування. Використання таких гідроколоїдів, розчинених у спільному розчиннику, у технологічному потоці є ускладненим. Але, за наявності у системі гелеутворення блокуючої заряд неорганічної солі або поліелектроліту, можливе гелеутворення з виникненням складної сітки гелю.

в) Системи з протилежно зарядженими електролітами через спільний розчинник. Такі системи є проблематичними для модифікації оболонок капсул, оскільки електростатичне притягання через середовище спільного розчинника призведе до утворення комплексів асоціативного типу з міцними зв'язками. Вони утворюються як результат кооперативних реакцій. Ці комплекси у літературних джерелах називають ПЕК (поліелектролітні комплекси) [136]. Виникнення міжланцюгового сольового зв'язку полегшує утворення наступних зв'язків між ланцюгами ПЕК, що може виникати за рахунок додавання третьої речовини – блокуючого поліелектроліту. Така комбінація електролітів у спільному розчиннику надає цим комплексам високої стабільності у технологічному потоці та під час зберігання структурованої продукції.

г) Розчин незаряджених полімерів. Але, в даному випадку, утворення такого розчину неможливо, оскільки ключовим та обов'язковим гелеутворювачем є іонотропні розчини AlgNa.

На сьогоднішній день перспективним є використання змішаного типу гелеутворення, який включає термотропну та іонотропну частину. Іонообмінна

реакція між AlgNa та Ca^{2+} зумовлює миттєве утворення нової речовини – Alg_2Ca на поверхні кулястої форми під час екструдювання суміші. Проте якщо

Ca^{2+} недостатня для утворення міцної плівки, можливе руйнування кількості Ca

кулястої форми за рахунок занадто слабкого гелю. Цю ситуацію можна скоригувати за рахунок термотропного гелеутворювача, який знаходиться у розчиненому стані та зі зниженням температури переходить у гель. Таким чином змішаний тип гелеутворення дозволяє сформувати оболонку кулястої форми за рахунок іотропної частини та перетворити її у міцний гель за рахунок дії сумісно термотропної та іотропної частин гелеутворення.

У попередніх дослідженнях [34, 99, 138] в технології ЛХСК для формування оболонки капсули було використано тільки іотропне гелеутворення. За цих умов, процес формування структури капсульованої продукції реалізовано за принципом компенсації хімічних потенціалів рецептурних складових технологічної системи, тобто AlgNa та Ca . Але, це може стати вираженим недоліком нової продукції, наприклад – під час введення капсул у технологічне середовище, яке має виражений вплив на стійкість кооперативних зв'язків альгінаткальцієвого оболонкоутворювача. Такими властивостями володіють сольові, водні розчини, технологічні системи з екстремальними значеннями рН або технологічні комбінації. Вираженим недоліком сполук є їх «жорстка» конструкція, яка у технологічному плані ідентифікується низькою пластичністю системи. У стані плівок, що характерно для оболонок капсульованої продукції, прикладені до них зовнішні деформації призводять до руйнування капсули. Такі випадки можуть виникати, наприклад, під час перемішування у в'язких середовищах типу м'ясних, рибних фаршів, деяких видів тіста, під час змішування з подрібненими текстурними, пюреподібними інгредієнтами та ін. Результатом низької еластичності альгінаткальцієвої оболонки є неможливість реагувати на зовнішнє навантаження внутрішньою високоеластичною деформацією або обмеженою течією в межах

навантажень Гука [139]. З товарознавчо-технологічної точки зору такі недоліки капсули слід оцінювати як зниження якісних характеристик готового продукту. З іншого боку, висока термостійкість ЛХСК, як очевидна технологічна перевага перед капсулами з термотропними оболонками, в деяких технологічних та фізіологічних моментах потребує керованого коригування. Наприклад, під час організації проникнення у середину капсули травних ферментів, або під час забезпечення дифузійних потоків у або із інтактних технологічних середовищ [17].

З нейтральними полісахаридами (наприклад агаром) розчин AlgNa змішується у необмежених кількостях, а наявність значної кількості протионів (Na призводить до підвищення ентропії розчинення. Взаємне відштовхування аніонів у розчині сприяє утворенню гомогенної системи двох полісахаридів у розчиннику. Такі системи, залежно від ступеня нейтралізації, можуть розшаровуватися за схемою сегрегативного або асоціативного типу. Саме цьому є очевидним, що регулювання характеристиками оболонок капсул ЛХСК можливе шляхом використання різних за властивостями модифікаторів-полісахаридів, а також регулюванням властивостей розчинника.

Вибір структуроутворювача для модифікації альгінат-кальцієвих оболонок капсульованої продукції може базуватися на двох принципах. По-перше, структуроутворювач не повинен за різних умов змінювати свої функціональні властивості за результатами зміни основної та допоміжної сировини. Цей принцип використовується лише за умови, коли структуроутворювач є хімічно індиферентним, колоїдно стабільним та не реагує на основну сировину. З іншої точки зору, структуроутворювач залучає властивості інших рецептурних компонентів у процес структуроутворення до синергетичної взаємодії. Тим самим, він забезпечує необхідні структурно-механічні, органолептичні показники та стабільність під час зберігання. Другий шлях для створення капсульованої продукції на основі сумішей полісахаридів є більш перспективним, але потребує детального вибору структуроутворювачів із

відповідними властивостями. Створення комплексного модифікованого гелю можливе за рахунок комбінування двох або більше гідроколоїдів, які здатні проявляти ефект синергізму. Практичне використання мають синергетичні комбінації нейтральних та кислих полісахаридів чи комбінація кислих полісахаридів та білків.

Висунуто робочу гіпотезу, що одночасне використання у спільному розчиннику декількох термотропних та/чи іонотропних гелеутворювачів з водним розчином CaCl_2 під час крапельного екструдювання у водний розчин AlgNa дозволить реалізувати хімічні потенціали цих речовин. За умов виконання задекларованих технологічних параметрів можливе одержання капсульованої продукції, якій притаманні властивості гелеутворювачів, що використовуються. В даному випадку, міра термотропних та іонотропних властивостей ЛХС буде визначатися співвідношенням учасників процесу [140].

В рамках роботи, з метою вивчення можливості взаємодії гелеутворювачів у складі змішаного гелю, досліджено системи «AlgNa – агар – Ca^{2+} – вода» та «AlgNa – пектин низькоетерифікований – Ca^{2+} – вода». Зроблено припущення, що сітки гелю іонотропного Alg_2Ca , агару та пектину низькоетерифікованого утворюють каркасні структури продуктів та існують в ньому без хімічної взаємодії. В цілому властивості таких гелів проявляється як сума властивостей гелів, що утворені двома гелеутворювачами з перевагою показників домінуючого компонента. Враховуючи здатність AlgNa та пектину низь-

коетерифікованого взаємодіяти з іонами двовалентних металів, під час введення в систему Ca, ймовірно, відбуватиметься конкуренція за можливість вступити у взаємодію з Ca^{2+} й утворити комплекс « Alg_2Ca » та « Ca^{2+} – низькоетерифікований пектин». Однак, виходячи з хімічного потенціалу речовин, AlgNa характеризується значно більш вираженою взаємодією з Ca, ніж пектин. Вна-утворює хелатні сполуки саме з AlgNa. З слідок цього домінуюча кількість Ca

цього виходить, що змішаний гель проявлятиме більшою мірою властивості гелю Alg_2Ca , особливо щодо термостійкості. У системі « AlgNa – агар – Ca^{2+} – тільки AlgNa , так як сульфітований полісахарид не має вода» взаємодіє з Ca [141].

вираженої властивості до комплексоутворення за присутності Ca .

За рахунок різного механізму гелеутворення, проникність модифікованих оболонок капсул буде різною, що має суттєве фізіологічне значення, що визначає швидкість їх травлення та засвоєння.

Тому, дослідження шляхів модифікації властивостей альгінат-кальцієвої оболонки капсульованої продукції є актуальним завданням, оскільки дозволить суттєво розширити асортимент речовин, що можуть бути інкапсульовані, спростити технологічний процес виготовлення капсульованої продукції та одержати харчові продукти у вигляді нових готових до вживання форм.

Так, перспективним є розробка технології начинок та наповнювачів для кулінарних виробів, які споживають у гарячому стані. Відомо, що під час остигання страви та вироби змінюють свої властивості, зокрема набирають щільності та пружності, в той час як в гарячому стані мають ніжну м'яку консистенцію. Проведення експериментальних досліджень підтверджує, що використання AlgNa дозволяє розробити наповнювачі стійкі до термообробки. Структура капсульованого наповнювача характеризується вираженими пружними властивостями, але текстура залежить від температури [76].

Для утворення напівфабрикату кулястої форми у вигляді капсули можливе використання змішаного типу гелеутворення, який включає в собі зовнішній та внутрішній дифузійний тип. Дифузійне гелеутворення виникає під час потрапляння краплі у розчин, який містить Ca^{2+} з виникненням поверхневого шару поверхнею AlgNa . Внутрішнє гелеутвопсевдокапсули за рахунок сорбції Ca рення можливе за рахунок поступового зшивання AlgNa Ca^{2+} , які вивільняються із малорозчинної солі, суспендованої у розчині AlgNa . Вагомим фактором у формуванні напівфабрикату правильної гулястої форми

являється в'язкість суміші для капсулювання. На процес екструзії та формування структури вирішальну роль відіграє в'язкість суміші, яка продиктована в'язкістю AlgNa. Тому доцільно обирати альгірати з найменшою в'язкістю та корегувати процес екструзії необхідно за допомогою збільшення температури суміші. Змішаний тип гелеутворення дозволяє одержати капсульовані напівфабрикати з контрольованим вмістом кальцію та необхідними реологічними властивостями від міцних та крихких до м'яких та пластичних. Запропоновані технологічні підходи, що дозволяють одержати цілий ряд імітованих продуктів, у тому числі плодово-ягідних напівфабрикатів для солодких страв та ін. Перспективним напрямком є створення капсул на основі плодово-ягідних пюре, соків, що дозволить збагатити продукцію вітамінами, використовувати фрукти та ягоди у свіжому вигляді без застосування процесу заморожування. Використовувати такі напівфабрикати можна як наповнювачі або топінгі для морозива, глазурованих сирків, кремів, мусів, фруктових соусів та інших солодких страв [30].

Вченими ХДУХТ [7, 63] запропоновано використання змішаного іонотропно-термотропного гелеутворення на основі розчинів AlgNa, j-карагінану та агару в технології гранульованої харчової продукції, що дозволяє регулювати вологоутримуючу здатність (ВУЗ) утворених гелів за різних відсотків вологи навколишнього середовища. Результати дослідження свідчать, що додавання модифікуючої речовини вологоутримуючого агента до системи Alg₂Ca приводить до зменшення втрати вологи, відповідно до більш стійких фізикохімічних, пружно-еластичних, органолептичних характеристик під час зберігання за різних температур. Група карагінанів (к-, j-, λ-карагінани) мають властивості термотропного та іонотропного гелеутворювача. Одночасне використання цих полісахаридів у загальному розчиннику AlgNa, у присутності Ca²⁺ дозволяє одержувати змішаний гель, у якому, ймовірно, існування двох просторових сіток гелів за рахунок водневих та хелатних зв'язків. Структура складного гелю організована шляхом змішаного гелеутворення (пружно-

пластичні та технологічні властивості) будуть залежати від ступеню перетворення AlgNa в Alg_2Ca , концентраційним співвідношенням компонентів та температурою зовнішнього середовища, яка буде визначати рухомість водневих зв'язків. Вченими зроблено припущення, що сітки іотропного та термотропного гелю утворюють каркасні структури продуктів та існують в ньому без хімічної взаємодії. В цілому, властивості таких гелів проявляються як сума властивостей двох гелеутворювачів, з перевагою показників домінуючого компонента.

В умовах економічної дестабілізації в Україні сьогодні відсутній визначений системний підхід щодо розробки єдиного вектору розвитку харчової промисловості. Плодоовочева консервна промисловість не є винятком. Споживчий інтерес до використання оливок консервованих в останні роки значно збільшився. Вони активно використовуються у вигляді самостійного продукту, так і у складі харчової та кулінарної продукції. Асортимент представлено переважно оливками консервованими з кісточкою, без неї, в'ялені, танепада з різними смаковими характеристиками та начинками [140–148].

Маркетингові дослідження показали, що оливкова сировина на 100,0 % є імпортованою в Україну, що робить даний продукт вартісним та знижує об'єми його споживання. Вирішення цієї проблеми можливе за рахунок розробки та впровадження технології структурування цієї сировини. Упровадження технології екструзійного формування за принципом [36] у середовищі іотропного полісахариду AlgNa та зовнішнього дифузійного гелеутворення [47] системи дозволяє створити оливку структуровану, яка відтворює органолептичні та реологічні властивості оливки консервованої.

Актуальність такої розробки полягає у запровадженні високоефективних безвідходних технологій переробки оливкової сировини, створенні високотехнологічної оливкової продукції та задовільненні постійно зростаючого попиту на даний вид продукції за показниками «якість» та «вартість». В основу

інноваційного задуму покладено розробку способу переробки оливкової сировини за її комплексної переробки у термостабільні альгінові капсули, одні з яких утримують внутрішній уміст на основі її олій, а інші – на основі вичавок, пульпи, або мезги після видалення олії. Передумовою є те, що у науково-технічній літературі та патентних оглядах не виявлено інформації про комплексну переробку оливкової сировини, яка б дозволила ефективно комплексно переробляти м'якоть плодів (пульпу) та вичавки (мезгу) після видалення олії та олію у харчову продукцію з прогнозованим вмістом цих компонентів, та яка б дозволила знизити експлуатаційні та транспортні витрати за рахунок видалення з транспортного потоку малоцінних у харчовому плані компонентів плодів - кісточок та малоцінних частин. Крім того, не виявлено ефективних способів комплексної переробки нестандартної та сировини зі зниженою товарною цінністю – недозрілої, перезрілої, битої, м'якої у продукти з високою харчовою цінністю. Використання даного способу дозволить суттєво підвищити ефективність переробки та створити нові за властивостями та стандартизовані за вмістом компонентів харчову продукцію.

Висновки за розділом 1

1. Теоретично встановлено, що капсулювання є актуальним напрямом харчової індустрії на світовому рівні, тому що виникнення нових фізичних форм технологічного продукту є передумовою розвитку технологій, процесів та обладнання в харчовій, медичній, фармацевтичній, біохімічній, біотехнологічних галузях.

2. Визначено сучасні тенденції в області структурування харчових систем методом іонотропного гелеутворення, у тому числі для різнополярних систем та встановлено, що технологій одержання ЛХС у капсульованому вигляді у термостійких оболонках у світі не має.

3. Досліджено існуючі принципи, способи та методи екструзійного формування харчових систем, у тому числі гідрофобного походження.

4. Аналітично досліджено способи переробки ЛХС у структуровані харчові форми, встановлено шляхи розвитку даного напрямку в сучасному тренді харчової індустрії.

РОЗДІЛ 2

ОРГАНІЗАЦІЯ, ПРЕДМЕТИ, МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

У даному розділі наведено програму аналітичних, теоретичних та експериментальних робіт з обґрунтування та розробки технологій ЛХСК, визначено предмети та матеріали дослідження, методи дослідження органолептичних, фізико-хімічних, структурно-механічних, функціонально-технологічних, мікробіологічних та ін. показників предметів дослідження, а також планування експерименту та його математичну обробку, описано процесово-технологічне забезпечення капсулоутворення

2.1 Методологія дослідження, план теоретичних та аналітичних досліджень

Відповідно до мети та завдань наукового дослідження розроблено програму теоретичних та експериментальних робіт, яку спрямовано на наукове обґрунтування та розробку технологій ЛХСК, одержаних зовнішнім гелеутворенням шляхом екструзійного формування (рис. 2.1).

Згідно програми дослідження визначення наукових та практичних передумов капсулювання різнополярних речовин, з одержанням ЛХС в оболонці на основі іонотропних та термотропних полісахаридів.

Заплановані експериментальні дослідження спрямовані на наукове обґрунтування технологічних параметрів одержання ЛХСК, розробки та обґрунтування технологій, визначення основних показників якості та безпечності нової продукції, її зміни під впливом технологічних факторів та під час зберігання, а також розробку конструкторських та апаратурних рішень щодо практичної реалізації наукового напрямку. Одержані результати є підставою для комплексного впровадження розроблених технологій у закладах ресторанного господарства та підприємствах харчової промисловості.

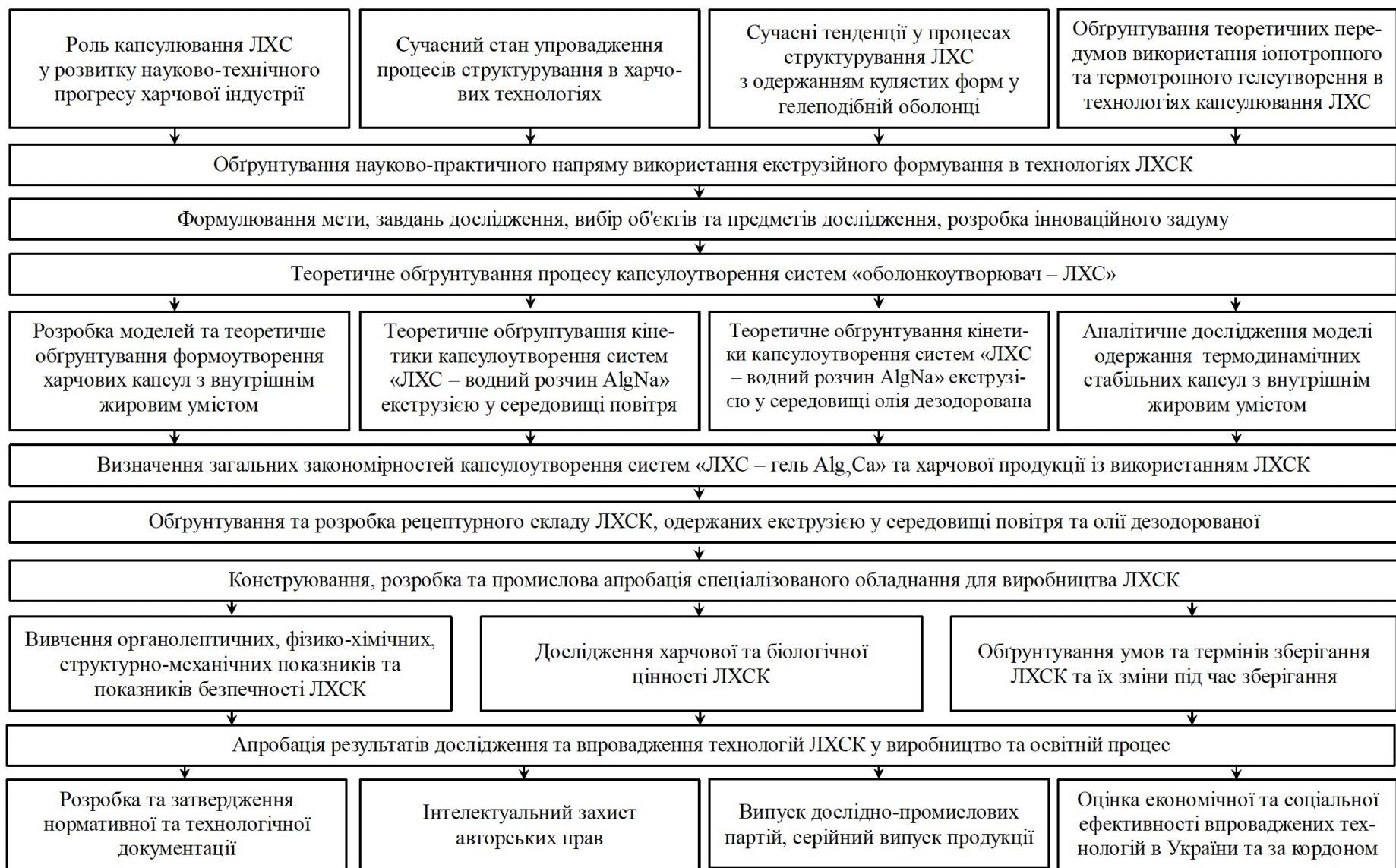


Рис. 2.1. Програма теоретичних та експериментальних робіт

2.2 Предмети та матеріали дослідження

Предметом дослідження роботи є: ЛХС, олії та жири рідкі (соняшникова, оливкова, риб'ячий жир, соняшникова й оливкова вітамінізовані та ін.), жири тугоплавкі, суміші олій та жирів; оцет (бальзамічний, винний, яблуневий); водні розчини AlgNa, полісахаридів (пектини, агар, модифіковані крохмалі); гелі та модельні системи на основі Alg₂Ca, Alg₂Ca та агару, чи пектину, чи гліцерину; двошарове прийомне середовище, яке складається з верхнього олійного шару та нижнього шару – водно-спиртового розчину Ca²⁺; напівфабрикати ЛХСК; пюре оливки та структуровані системи на його основі; ЛХСК в олійних, оцтових середовищах; салатні заправки, дресінги з використанням ЛХСК; хлібобулочні та кондитерські вироби, кулінарна продукція із використанням ЛХСК; оливка структурована з внутрішнім умістом олії оливкової капсульованої. Характеристику предметів дослідження наведено в табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Характеристика предметів дослідження

Назва предмету дослідження	Найменування підприємства-виробника, його місцезнаходження	Нормативна документація, що регламентує показники якості та безпеки
1	2	3
Олія соняшникова рафінована, дезодорована	ПрАТ «Дніпропетровський олійно-екстракційний завод», Україна	Посвідчення про якість, сертифікат відповідності, ДСТУ 4492 [149]
Олія оливкова «Extra Virgin»	ТМ «Nuestro Padre Jesus», Іспанія	Сертифікат якості, регламент ЕС 834/07 [150]
Олія кокосова рафінована дезодорована	ТОВ «Дельта Відмар СНД», Україна	Посвідчення про якість ДСТУ 4562 [151]
Риб'ячий жир	«Lysih.f.», Ісландія	Сертифікат якості
Оливка зелена столова	«Maestro de Oliva»,	Сертифікат якості

	Іспанія	регламент ЕС 834/07 [150]
Оцет бальзамічний винний Gran Reserva	ТМ «Gran Reserva», Іспанія	Сертифікат якості, регламент ЕС 661/2012 [152]
Альгінат натрію (AlgNa марки Algogel, FD-157, FD127)	Фірма «Danisco», Данія; фірма «Cargill», США	Сертифікат якості

Продовження таблиці 2.1

1	2	3
Кальцій хлористий (CaCl ₂)	АТ «Макрохім», Нідерланди	Сертифікат якості
Вода питна	–	ДСТУ 7525 [153]
Вода дистильована	–	ГОСТ 6709 [154]
Сіль кухонна	ТОВ «Руссольт», Україна	ДСТУ 3583 [155]
Цукор білий	ПрАТ «ПК Поділля», Україна	ДСТУ 4623 [156]
Спирт етиловий ректифікований 96,0%	ГП «Артемівський спиртовий завод», Україна	ДСТУ 4221 [157]
Агар	«Danisco», Данія	Сертифікат якості
Пектин низькоетерифікований	«Danisco», Данія	Сертифікат якості
Перець чілі сухий подрібнений	«Zhecheng County Chunhai Chilli Foodstuff Co., Ltd», КНР	ДСТУ ISO 972 [158]
Барвники натуральні	«Naturex Ltd.», Великобританія	Сертифікат аналізу

Розчини AlgNa одержували шляхом диспергування наважки AlgNa у воді питній підготовленій за температури $t = 18...20^{\circ}\text{C}$ з подальшою експозицією протягом $\tau = (3...4) \times 60^2\text{c}$ за $t = 2...6^{\circ}\text{C}$. Як джерело Ca^{2+} використовували сіль CaCl_2 , розрахункову кількість якої розчиняли у воді

питній підготовленій протягом $\tau = (8...10) \times 60$ с за $t = 18...20^\circ\text{C}$. Одержаний розчин фільтрували.

Гелі Alg_2Ca одержували шляхом введення до розчинів AlgNa розрахункової кількості розчину CaCl_2 з відомою кількістю Ca^{2+} за постійного перемішування. Внаслідок іотропного гелеутворення та дифузійних процесів відповідно одержували гелі Alg_2Ca з різними структурно-механічними, фізикохімічними та текстурними показниками. Одержання змішаних гелів на основі Alg_2Ca та інших полісахаридів здійснювали шляхом перемішування розчину AlgNa з розчином полісахариду та наступним відповідним структуроутворенням одержаної системи.

Олію соняшникову, оливкову, які підлягали капсулюванню, проціджували. Одержання вітамінізованих олійних сумішей здійснювали шляхом екстракції подрібненого перцю чілі протягом $\tau = (24...32) \times 60^2\text{c}$ за $t = 18...20^\circ\text{C}$. Одержану суміш проціджували. Тугоплавкі олії та жири, які підлягали капсулюванню, попередньо піддавали темперуванню за температури плавлення відповідної олієжирової сировини з наступною подачею рідкої суміші до екструзійної установки.

ЛХСК у лабораторних умовах одержували на експериментальній екструзійній установці, у промислових умовах – на капсуляторному пристрої УЖК – 20 Ж та інших видах машин для капсулювання за умов повільного переміщення рецептурної суміші під тиском з формуванням продукту кулястої форми (рис. 2.6...2.8). Зразки борошняних, кондитерських виробів одержували відповідно до розроблених рецептур.

Експериментальні дослідження проводилися протягом 2010...2018 рр. на базі науково-дослідних лабораторій кафедр технології харчування, технології хліба, кондитерських, макаронних виробів і харчоконцентратів,

енергетики і фізики, загальної та харчової хімії ХДУХТ, ТОВ «КАПСУЛАР», м. Дергачі, Україна, ТОВ «Тайфун-2000», м Харків, Україна.

2.3 Методи дослідження

2.3.1 Методи відбору проб, визначення хімічного, фракційного складу

Відбір проб та підготовку зразків для дослідження здійснювали за ГОСТ 5904 [159], ГОСТ 8756.21 [160], ГОСТ 26668 [161], ГОСТ 26669 [162], ГОСТ 26929 [163], ГОСТ 32190 [164], ДСТУ 4306 [165], ДСТУ 4492 [166], ДСТУ 7125 [167], ДСТУ ISO 948 [168], ДСТУ ISO 5667-2 [169], ДСТУ ISO 212 [170], ДСТУ ISO 5555 [171], ДСТУ ISO 19.458 [172]. Інша сировина та матеріали, які використовували під час проведення дослідження, за показниками якості та безпеки відповідали вимогам нормативної документації та сертифікатам відповідності фірм-виробників, що дозволені до використання МОЗ та Держпродспоживслужбою України у харчовій продукції.

Дослідження загального хімічного складу ЛХСК, харчової та кулінарної продукції з їх використанням здійснювали за традиційними методиками: масову частку вологи – за ГОСТ 11812 [173], кислотність – за ГОСТ 5898 [174], масову частку загальних вуглеводів – поляриметричним методом [175], масову частку мінеральних речовин – спаленням наважки з подальшою мінералізацією [176] за температури 800°C, масову частку сухих речовин – за ГОСТ 5900 [177], ГОСТ 5903 [178], ГОСТ 28561 [179] шляхом висушування дослідного зразка у сушільній шафі за температури 105±3°C до постійної маси.

Масову частку жиру визначали за методом Сокслета, який передбачає виділення жиру із продукту за рахунок екстракції жиру органічним розчинником з наступним випаровуванням розчинника й визначенні маси екстрагованого жиру або знежиреного залишку. Потім проводили

обчислювання масової частки жиру у відсотках. Для оцінки якісного складу та кількісного співвідношення окремих класів ліпідів у дослідних зразках використовували метод тонкошарової хроматографії, який дозволяє зробити об'єктивну оцінку змін, що відбуваються в системі під час зберігання та у складі харчової, кулінарної продукції під впливом збурюючих чинників. Спосіб ґрунтується на розподіленні фракцій ліпідів оліє-жирового зразку у тонкому шарі силікагелю. Розподіл окремих фракцій ліпідів зразків проводили з використанням готових пластин з силікагелем «Silufol» UW-254 «Kavalier» та системи розчинників (петролейний ефір : диетиловий ефір : крижана оцтова кислота, за співвідношення їх об'ємів як 80:17:3 – для неполярних ліпідів). Проби ліпідів у вигляді 3,0 % розчину в хлороформі наносили на стартову лінію пластинок мікрошприцем. Розділення проводили висхідним способом в камері, що насичена розчинниками. Після підйому фронту розчинника до верхнього краю пластини її виймали та залишали під тягою до повного зникнення запаху розчинника. Після чого пластини проявляли, занурюючи в камеру, що насичена парами йоду, внаслідок чого утворювалися сині плями розділених ліпідів на жовтому фоні.

Для ідентифікації окремих фракцій використовувались значення R_f стандартів для стеролів, моногліцеридів та вільних жирних кислот. Кількісне співвідношення фракцій (X) проводили ваговим методом [180, 181] за формулою:

$$X = \frac{\sum S_i}{S} \times 100 \%, \quad (2.1)$$

де S_i – маса окремої фракції, г; $\sum S_i$ – сума всіх фракцій, г.

Визначення масової частки хлориду натрію здійснювали аргенометричним методом, мінеральний склад зольного залишку ЛХСК та

харчової продукції на їх основі визначали на полум'яному спектрофотометрі ПАЖ-3 з відповідними світлофільтрами [182], масову частку золи – за ГОСТ 25555.4 [183] шляхом спалювання дослідного зразка у муфельній печі за температури $t = 400 \dots 450^\circ\text{C}$.

Вміст вітамінів А, В₁, В₂, В₆, D, Е, РР, фолієвої та пантотенової кислот визначали за загальноприйнятими методиками [184-189]. Визначення концентрації β -каротину проводили спектрофотометричним методом шляхом екстракції вітаміну ацетон-гексаном з дослідного зразка та наступним визначенням оптичної густини за довжини хвилі 490 нм та проведенням відповідних розрахунків [190-192].

Калібровочну криву для визначення ефективності екстракції будували шляхом розведення β -каротину фірми-виробника «Naturex Ltd.» у вазелиновій олії.

Дослідження фракційного складу ЛХСК та оливки структурованої проводили за методом King F.G. [193].

Значення рН харчових систем вимірювали за стандартною методикою – ДСТУ 6045 [194], шляхом занурення електродів рН-метра іономера у суміш, підготовлену за температури $t = 20 \pm 1^\circ\text{C}$. Результат одержували шляхом середньоарифметичного обчислювання двох паралельних вимірювань за $P = 0,05$. Активну кислотність розчинів AlgNa визначали за допомогою іонометра [195].

2.3.2 Методи визначення фізико-хімічних та функціонально-технологічних показників модельних систем, напівфабрикатів та готової продукції

Кислотне число (КЧ) дослідних зразків визначали за допомогою реакції нейтралізації вільних жирних кислот розчином лугу в спиртово-ефірному розчині жиру за ДСТУ 4350 [196] та виражали кількістю міліграм гідроксиду калію (KOH), що пішло на нейтралізацію вільних жирних кислот, які містяться в 1,0 г жиру. Сутність методу полягає у розчиненні необхідної

маси олії в суміші розчинників із подальшим титруванням існуючих вільних жирних кислот водним або спиртовим розчином КОН чи NaOH. Показник КЧ олії (X_1), мг КОН/г, визначали за формулою 2.2:

$$X_1 = \frac{5,611 \times m \times K \times V}{m}, \quad (2.2)$$

де 5,611 – коефіцієнт, який дорівнює значенню розрахункової маси КОН в 1 мл 0,1 н. розчину КОН; K – поправка до титру 0,1н. розчину КОН; V – об'єм 0,1 н. КОН, витраченого на титрування, мл; m – маса олії соняшnikової, г.

Капсули заливали хлороформом, після чого проводили екстракцію. КЧ визначали титруванням розчину наважки жиру 0,1N розчином КОН у 96% етанолі, перекисне число (ПЧ) – титруванням розчину наважки жиру 0,01N розчином гіпосульфату натрію.

Визначення числа омилення (ЧО) зразків проводили згідно [197, 198]. Тригліцеридний склад (ТС) досліджували за ДСТУ 5508 [199], який полягає у проведенні прямого газохроматографічного аналізу тригліцеридів ЛХСК.

Вміст гідропероксидів в зразках характеризували ПЧ, визначення якого проводили згідно ДСТУ ISO 3960-2001 шляхом розчинення зразків в суміші розчинників з подальшим титруванням існуючих гідропероксидів розчином тіосульфату натрію. На підставі одержаних результатів та визначення ПЧ, ммоль/кг, визначали за формулою 2.3:

$$X = \frac{(V - V_0) \times 1000 \times C}{m}, \quad (2.3)$$

де V – об'єм розчину тіосульфату натрію в основному досліді, см³;

V_0 – об’єм розчину тіосульфату натрію в контрольному досліді, см^3 ; C – концентрація розчину тіосульфату натрію, моль/дм³; m – маса дослідної проби, г [200]

Для ідентифікації внутрішніх змін під впливом зовнішніх чинників та визначення якості ЛХСК та готової продукції з їх використанням проводили ІЧ-спектроскопію [201]. Модельні системи одержували шляхом руйнування капсули з подальшим висушуванням до сталої маси. Реєстрацію ІЧ-спектрів зразків проводили на спектрометрі «Sperord – 75 UP» в області хвиль 2500... 20000 нм, методом роздавленої краплі, для чого зразки поміщали між вікнами з броміду калію.

Крайовий кут змочування краплин оліє-жирової сировини платформи гелів Al_2O_3 в межах достехіометричного, стехіометричного та надстехіометричного стану досліджували шляхом визначення форми краплин під час їх проектування на екран та фотографування (рис. 2.2). Фотографування форми краплин (5...10 шт.) проводили за двома сторонами проекції.

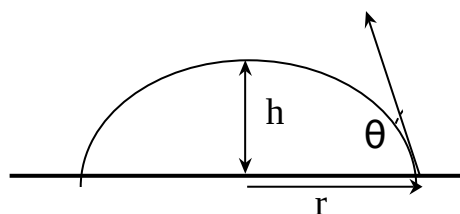


Рис. 2.2. Контур краплин олії та води дистильованої

Оскільки крайові кути змочування краплин олії гострі ($< 90^\circ$), то для їх визначення застосовували наступну формулу:

$$(2.4) \cos\theta = \frac{r}{r_0} + \frac{h}{r_0} \frac{2\sigma}{\rho g r_0^2},$$

де θ – крайовий кут змочування, °; h – висота краплини, м; r – радіус кола

основи краплини.

Для визначення кулеподібності капсул визначали коефіцієнт їх форми за відношенням їх максимального діаметра (d_{max}) до мінімального (d_{min}). Наближеними до сфери вважали капсули, коефіцієнт форми діаметрів яких складав 1,0.

Масову частку оболонки у складі ЛХСК визначали ваговим способом.

Дослідження міжфазового натягу (σ , мН/м) здійснювали сталагмометричним методом за об'ємом краплі залежно від концентрації кожного компоненту рецептурного складу за діапазону температури $t = 18 \dots 40^\circ\text{C}$, що впливає на фізико-хімічні властивості двошарового прийомного середовища. Перед вимірюванням проведено калібрування приладу, яке включає в себе визначення константи приладу по рідинам з відомим міжфазовим натягом.

де $\sigma_{\text{ц/в}}$ – міжфазовий натяг (циклогексан/вода) 50,9 мН/м; V – об'єм однієї краплі; $\rho_{\text{в}}$ – густина води дистильованої за температури 20°C ; $\rho_{\text{ц}}$ – густина циклогексану за температури 20°C [202].

Для проведення вимірювання готували розчини за різної концентрації дослідної системи. Мікробюретку, з'єднувальний шланг і капіляр заповнювали дослідною рідиною меншою за густиною (олія). Склянку заповнювали речовиною більшою за густиною (водні розчини) на 3/4 об'єму, стежачи за тим, щоб вода не потрапляла в капіляр. Відкривали кран

мікробюретки і вимірювали об'єм 10 крапель дослідної рідини. Фізичний механізм утворення краплі та її відривання від капіляра пояснюється мимовільним накопиченням на границі розділу фаз молекул поверхнево-активної речовини, що призводить до зниження міжфазового натягу. Це пояснюється тим, що на межі розділу фаз молекули поверхнево-активної речовини, яка має дифільну будову, завжди орієнтуються так, щоб їх взаємодія з двома середовищами призводила до максимального виділення енергії – полярні групи залишаються в полярній рідині, а неполярний радикал звертається до неполярної фази. Міжфазовий натяг двох рідин визначали за формулою:

$$\sigma = K \times V \times (\rho_1 - \rho_2) \quad (2.6)$$

де σ – міжфазовий натяг системи, що досліджувався, мН/м; V – об'єм однієї краплі; ρ_1 – густина водних розчинів за певної температури; ρ_2 – густина олії соняшникової за певної температури вимірювання.

Для вивчення впливу олійної фази на властивості водно-спиртового розчину розроблено експериментальну установку (рис. 2.3).

чину Ca

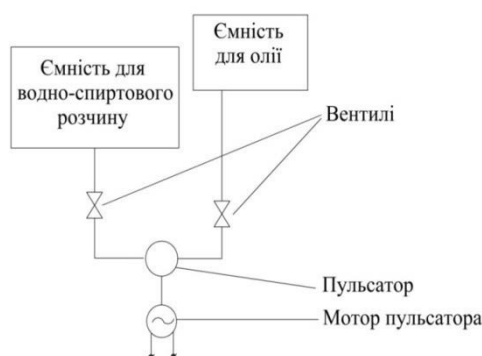


Рис. 2.3. Експериментальна установка для вивчення впливу олійної фази на властивості водно-спиртового розчину Ca^{2+}

Принцип дії експериментальної установки полягає у наступному: за відкритих вентилів оліє-жирова сировина у крапельному режимі знизу-вверх подається у ємність із водно-спиртовим розчином Ca^{2+} , при цьому піднімання олієжирової сировини імітує її відрив від поверхні капсул під час занурення.

Коефіцієнт мутності водно-спиртового розчину Ca^{2+} визначали на колориметрі фотоелектричному концентраційному КФК-2 [203] шляхом вимірювання відношення повного світлового потоку (F_0^λ) та світлового потоку, що пройшов через середовище (F^λ). Коефіцієнт мутності (T) розраховували за формулою:

$$T = \frac{F_0^\lambda - F^\lambda}{F_0^\lambda} \cdot 100\%. \quad (2.7)$$

Кількість дегідратованої води з оболонок капсул визначали ваговим методом, а саме зважували суміш для капсулювання та сформовані капсули; за відношенням різниці визначених мас до маси капсул визначали приріст маси капсул у відсотках. Кількість відділеної води з капсул визначали після їх витримування протягом заданого часу [204].

Вміст сорбційної води у харчових структурованих системах на основі Alg_2Ca та змішаних гелях визначали за ізотермами сорбції та відносної вологості повітря в інтервалі 0...100 % методом зволоження дослідних зразків в ексикаторах. Для забезпечення необхідної вологості повітря в ексикатори наливали розчин H_2SO_4 заданої концентрації. Кожну добу бюкси зважували, фіксуючи зміну маси, доки маса дослідних зразків не ставала постійною. Сталість маси зразка свідчила про досягнення рівноважного значення вологості [169].

Накопичення сухих речовин у водно-спиртовому розчині Ca^{2+} проводили за умов гідромодулю 1 : 4, що є найбільш зручним з погляду проведення експерименту та використання рефрактометричного методу дослідження сухих речовин [205].

Обґрунтування кінетичних процесів формування капсульованої продукції проводили шляхом проведення теоретичних та аналітичних досліджень. Для цього використовували методи математичного та статистичного моделювання, закони фізики (закони збереження енергії, Архімеда, гравітації, числа Бонда та Фруда, критерії Фішера) та хімії (дифузія речовин, іонообмін) з наступним екстраполюванням одержаних даних на широкий діапазон дослідних параметрів.

Фотографічне зображення утворення квазістабільної капсули одержано за рахунок мікрофотографування процесу краплеутворення трасологічним методом. Час між кадрами складав 0,12 с.

Дослідження показників намокаємості, вмісту повітря борошняних кондитерських виробів з пінною структурою із використанням ЛХСК проводились за методиками [206, 207].

2.3.3 Методи визначення структурно-механічних властивостей модельних систем, напівфабрикатів та готової продукції

Структурно-механічні властивості гелів Alg_2Ca (модуль миттєвої пружності ($E_{np} \times 10^{-3}$, Па), модуль еластичності ($E_{el} \times 10^{-3}$, Па), модуль піддатливості ($\epsilon \times 10^{-3}$,

Па) визначали за допомогою модифікованих вагів Каргіна-Соголової шляхом вивчення деформації стиснення структурованих систем під дією пуансона за сталого напруження [208]. Математико-статистичну обробку результатів реологічних досліджень здійснювали автоматично за допомогою програмного пакета [209, 210].

В'язкість розчинів AlgNa та систем, що підлягали капсулюванню, вивчали на віскозиметрі сталих напруг ВПН-0,2М [211].

Механічну міцність гелів Alg₂Ca та змішаних гелів визначали на лабораторному пенетрометрі Labor за величиною пенетрації шляхом визначення опіру дослідних зразків проникненню в них інденторів з відомою масою та розміром. При цьому визначали глибину занурення за постійним зусиллям пенетрації, значення якої приймали за міцність зразків, що досліджувалися [212, 213].

Міцність оболонки ЛХСК досліджували в умовах одноосного стиснення на модифікованих вагах Каргіна-Соголової шляхом вивчення зусилля руйнування (ZP). ZP визначали як значення дії граничного напруження на зразок, яке спричиняє роздавлювання зразка. Для цього дослідний зразок поміщали на платформу, положення якої регулювали до приведення зразка та пуансону у дотичний стан, розважували ваги та фіксували граничне значення маси вантажу, що призводить до роздавлювання зразка. ZP визначали за формулою:

$$4 \cdot m \cdot g, \quad (2.8)$$

де ZP – зусилля руйнування, Па; m – маса вантажу, кг; g – прискорення; d – діаметр зразка, м. вільного падіння, м/с

Дослідження масової частки води в модельних структурованих системах та ЛХСК визначали на приладі «Kett Electric Laboratory», заснований на залежності параметрів, які характеризують поведінку вологих матеріалів в електричних полях, від вологості [214]. Вологоутримуючу здатність (BVZ) харчових структурованих систем визначали за методикою [215], яка полягає у висушуванні заданої кількості дослідного зразка до постійної маси та наступним проведенням відповідних розрахунків.

Дослідження частки зворотної деформації до загальної, що характеризує пластичність зразків пюре на основі оливки, проводили у режимі плоскопаралельного зсуву (рис. 2.4).

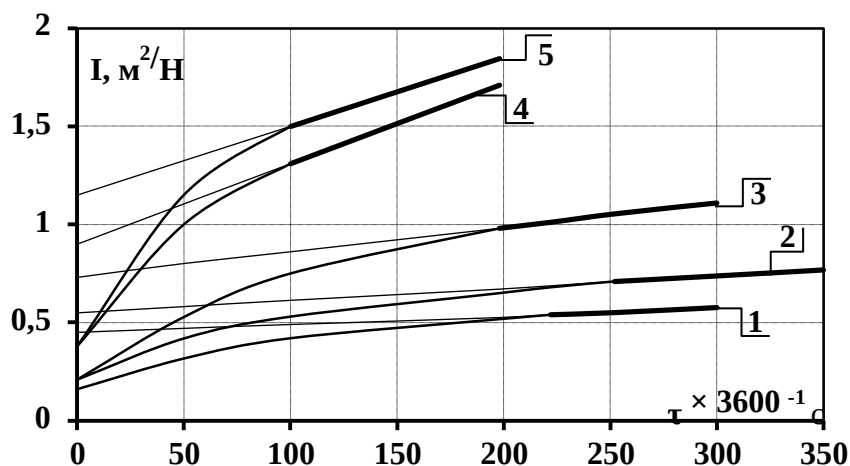


Рис. 2.4. Динаміка піддатливості пюре на основі оливки у режимі пластопаралельного зсуву ($\tau = 30,0 \text{ Н/м}^2$; $t = 18 \pm 2^\circ\text{C}$) за умісту сухих речовин, %: 1, 2, 3, 4, 5 – 25,1; 23,0; 18,7; 16,9; 16,3 відповідно

Реологічні дослідження гелів проводилися шляхом розрізання зразків на текстурометрі ТА.ХТ2 із використанням у якості робочої насадки гільйотини з лезами у формі обраного у пластині прямого кута, які одночасно розрізають зразок з двох боків назустріч одне одному, що імітує розкушування (розжовування) за заданої напруги. Визначення механічної міцності оболонок капсул на основі термотропно-іотропних гелів проводили згідно методики [216]. Для цього, задану кількість капсул поміщали на металевий столик приладу та термостатували протягом 10...15 хв. за закритої кришки камери приладу. Після цього, відкривши кришку камери та кран, який з'єднує прилад з вакуумний насосом, капсули подавали у приймальну воронку діафрагми приладу. Внаслідок перекриття отвору діафрагми, капсули у ресивері зі заданою швидкістю, яка зумовлюється довжиною та діаметром калібрувального капіляру, створювали розряд. Під час досягнення визначеного перепаду тиску, який пропорційний механічній

міцності оболонки капсул, гелева система продавлювалася через отвір діафрагми. Різниця між атмосферним тиском та тиском у ресивері візуально спостерігалася на манометрі та реєструвалася самописцем у вигляді піків. Дослідження показників кришкуватості, стискуваності, пористості борошняних кондитерських виробів із використанням ЛХСК проводились за методиками [217, 218].

2.3.4 Методи визначення показників безпечності напівфабрикатів та готової продукції

Відбір проб для проведення мікробіологічних аналізів здійснювали згідно ГОСТ 26668 [161], підготовку зразків для мікробіологічного дослідження здійснювали згідно ГОСТ 26669 [162]. Мікробіологічні показники ЛХСК визначали:

МАФМ – за ГОСТ 10444.15 [219], бактерії групи кишкової палички – за ГОСТ 30518 [220], *Staphylococcus aureus* – за ГОСТ 10444.2 [221], патогенні мікроорганізми, зокрема бактерії роду *Salmonella* – за ДСТУ ISO 6579:2006 [222], дріжджі та плісняві гриби – за ГОСТ 10444.12 [223, 224].

Підготовку проб для визначення токсичних елементів здійснювали за ГОСТ 26629 [225]. Визначення токсичних елементів та солей важких металів у складі нової продукції здійснювали за ГОСТ 26927, ГОСТ 26928, ГОСТ 26930, ГОСТ 26931, ГОСТ 26932, ГОСТ 26933, ГОСТ 26934, ГОСТ 30178 [226-236].

137С

с Підготовку проб для визначення вмісту радіологічних речовин (^{90}Sr) та безпосереднє дослідження їх вмісту у складі нової продукції здійснюють

вали за методикою [237]. Визначення масової частки сорбінової та бензойної кислоти здійснювали за ГОСТ 26181 [238].

2.3.5 Методи визначення органолептичних та технологічних показників напівфабрикатів та готової продукції. Методи визначення економічної та комерційної ефективності наукового дослідження

Органолептичну оцінку якості ЛХСК, харчової та кулінарної продукції з їх використанням здійснювали аналітичними методами [239-241], методами профільного аналізу [242, 243]. Метод профільного аналізу полягає у використанні набору описових термінів для оцінювання окремих органолептичних показників продукту (запаху, консистенції, смаку тощо) за схемою: визначення характерних ознак показників, ступеня їх інтенсивності, порядку виявлення.

Розробку рецептури, технологій ЛХСК, харчової та кулінарної продукції, борошняних виробів з їх використанням здійснювали відповідно до методичних рекомендацій [244, 245], а також керуючись ДСТУ 3946 «Продукція харчова.

Основні положення» [246].

Для об'єктивного судження про ступінь достовірності одержаних результатів проводили математичну обробку результатів дослідження [247]. Оцінку похибки експериментальних даних здійснювали згідно методів [248, 249]. При зіставленні результатів експериментальних даних враховували стандартні помилки дослідів (коефіцієнти варіації), що дозволило приблизити ступінь вірогідності одержаних даних до максимуму. При цьому проводили не менше трьох паралельних дослідів, з яких знаходили середнє арифметичне і середнє квадратичне відхилення.

Надійність отриманих результатів визначали шляхом розрахунку коефіцієнтів Стюдента (t_{st}) для прийнятого рівня залежності $P = 0,05$ і відповідного $(n-1)$ числу ступенів свободи [249].

Економічну та комерційну ефективність впровадження результатів дослідження здійснювали за діючими методиками розрахунків [250-263].

2.4 Процесове-технологічне забезпечення капсулоутворення в технології одержання ЛХСК

Згідно з технічним задумом, доза-крапля формується у середовищі повітря, яка через повітря подається у формуюче середовище, у якому завершується процес формування капсули. Переріз екструзійної головки пристрою для забезпечення формування дози-краплі наведено на рис. 2.5, принципи дії якої, покладено в конструкцію екструзійної головки для капсулювання та можливості регулювання фізичної симетрії оболонкоутворювача та інкапсулянту [264–266].

Опусканням або підйманням жикльора регулюється товщина горизонтальних частин оболонки квазістабільної капсули. У нижній частині головки розташовано конфузор **2** з випускним отвором **3**, при чому конфузор **2** виконано з можливістю знімання з нижньої частини корпусу **1**. Патрубок подання внутрішнього умісту – це **4**, який з однієї своєї сторони з'єднано з корпусом **1**, а з іншої – з проміжною розгерметизованою ємністю для внутрішнього умісту **5**, з якої внутрішній уміст надходить у патрубок подання внутрішнього умісту **4**.

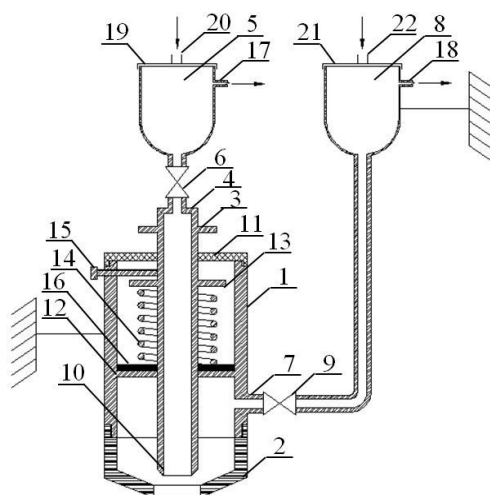


Рис. 2.5. Переріз екструзійної головки для капсулювання ЛХС за принципом «труба в трубі»

де: 1 – нижній корпус; 2 – конфузор; 3 – випускний отвір; 4 – патрубок подання внутрішнього умісту; 5 – ємність для внутрішнього умісту; 6 – регулятор подання внутрішнього жирового умісту; 7 – патрубок подання оболонкоутворювача; 8 – ємність для оболонкоутворювача; 9 – регулятор подання оболонкоутворювача; 10 – жиклер; 11 – капскас; 12 – нижній упор; 13 – верхній упор; 14 – пружина; 15 – засіб фіксації; 16 – ущільнювальна прокладка; 17 – боковий відвід внутрішнього умісту; 18 – боковий відвід оболонкоутворювача; 19 – кришка ємності внутрішнього умісту; 20 – патрубок; 21 – кришка ємності оболонкоутворювача; 22 – патрубок; 23 – боковий відступ патрубка

Патрубок підведення оболонкоутворювача 7 з'єднано з проміжною розгерметизованною ємністю для оболонкоутворювача 8. Патрубок підведення оболонкоутворювача 7 містить регулятор подання оболонкоутворювача 9. Жиклер 10 розташовано співвісно випускному отвору 3 та встановлено над ним, з можливістю регулювання відстані між жиклером 10 та випускним отвором 3. Таке конструктивне рішення є особливістю екструзійної головки і виходить із фізичних законів, оскільки різницю густини (ρ) інкапсулянту та гелеутворювача, що призводить до

утворення «однобокої» капсули, можливо компенсувати позицією жиклера **10** до отвору **3**. Також жиклер **10** встановлено з можливістю знімання з патрубку подання внутрішнього умісту **4**. У верхній частині корпусу **1** розташована знімна кришка **11**. У порожнині корпусу **1** вище патрубку підведення оболонкоутворювача **7** розташовано: перший нижній упор **12**, який примикає до внутрішньої поверхні корпусу **1**; другий верхній упор **13**, який примикає до зовнішньої поверхні патрубку подання внутрішнього умісту **4** та пружину **14**, що одягнена на патрубок подання внутрішнього умісту **4** та розташована поміж першим нижнім **12** та другим верхнім **13** упорами. Засіб фіксації **15** патрубку подання внутрішнього умісту **4** у корпусі **1** виконано у вигляді стопорного гвинта, який розташовано у верхній частині корпусу **1**. Ущільнювальна прокладка – це **16**, яку прижимає пружина **14** до першого нижнього упору **12**. У верхній частині проміжної розгерметизованої ємності для внутрішнього умісту **5** розташовано боковий відвід **17**, а у верхній частині проміжної розгерметизованої ємності для оболонкоутворювача **8** розташовано боковий відвід **18**. Також розгерметизована ємність для внутрішнього умісту **5** містить кришку **19** з патрубком **20**, а розгерметизована ємність для внутрішнього умісту **5** містить кришку **21** з патрубком **22**. Патрубок подання внутрішнього умісту **4** містить боковий виступ **23**.

Конструкція та гідравлічна схема живлення екструзійної головки забезпечують самочинний контрольований монодисперсний розпад рідин у формі сфери. Ка-

2+.

псули через повітря потрапляють у прийомне формуюче середовище розчину Са

На рис. 2.6 представлено принципово-технологічне рішення багатоканального пристрою для одержання ЛХСК екструзією у середовищі повітря.

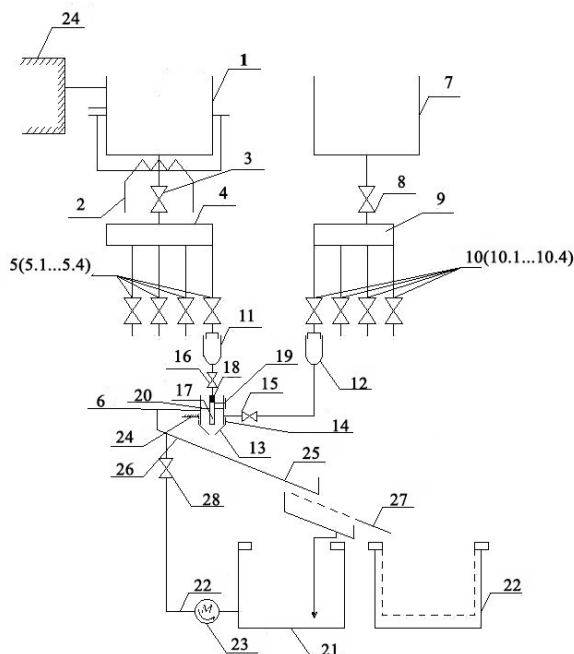


Рис. 2.6. Принципове процесово-технологічне рішення пристрою для одержання ЛХСК екструзією у середовищі повітря

де 1 – ємність для внутрішнього умісту; 2 – теплообмінник; 3 – кран;
 4 – колектор; 5 – кран; 6 – кран; 7 – ємність для розчину оболонкоутворювача; 8 – кран; 9 – колектор; 10 – крани; 11 – проміжна ємність 1; 12 – проміжна ємність 2; 13 – жиклер; 14 – кран; 15 - кран; 16 - кран; 17 – канал-інжектор; 18 – пружина; 19 – опорний гвинт; 20 – сальник; 21 - накопичувальна ємність;
 22 – байпасна лінія; 23 – насос; 24 – корпус пристрою, 25 – прийомний лоток;
 26 – отвір для рідини; 27 – сітчастий лоток; 28 – відсікаючий кран

Пристрій для одержання ЛХСК екструзією у середовищі повітря розташовано на корпусі **24**, складається з ємності **1** для внутрішнього жирового умісту, що може підігріватися та/або охолоджуватися за допомогою теплообмінника **2** подачею теплоносія та ємності **7** для розчину оболонкоутворювача, у якості якого використовують іонотропний полісахарид або суміш полісахаридів. Під час використання тугоплавких жирів, які застигають за температури зовнішнього середовища, ємність **1** нагрівається подачею теплоносія з температурою вище температури плавлення жирового умісту капсул. За умови, що речовина наповнювач капсул характеризується низькою в'язкістю за температури навколишнього середовища, в теплообмінник **2** подається охолоджувач. Система комунікацій ємності **1** (позиції 3, 4, 5 – система кранів, 11, 16, 18) та ємності **7** (позиції 8, 9, 10 – система кранів, 12, 15) утворюють незалежні контури та можуть працювати в межах своїх параметрів. Система комунікації після колекторів **4** та **9**, завдяки індивідуальній позиції кранів (5-1)-(5-4) та (10-1)-(10-4), також працюють незалежно один від одного, що дозволяє подавати в проміжні ємності **11** та **12** індивідуальні дози речовин й бути незалежними одна від одної в межах впливу колекторів **4** та **9** на систему. Це дозволяє індивідуально регулювати кожну лінію, виводити її на технічні зупинки, не зупиняючи пристрій, а також задавати індивідуальні характеристики капсул з кожної екструзійної головки та екструдувати різні за розміром капсули (за потреби) за різного співвідношення «оболонка капсули – внутрішній жировий уміст». Наявність проміжних ємностей **11**, **12**, які сполучені з атмосферою, є стабілізуючим фактором у неперервному потоці. Кількість ємностей у системі подвійна по відношенню до кількості екструзійних головок. Ємності виконані з прозорого матеріалу, тому за допомогою кранів (5-1) та (10-1) досягається крапельний режим подачі рідин, який контролюється або візуально, або за допомогою інших технічних можливостей. Функції цих ємностей полягають у наступному:

– збалансувати потоки за кількістю та частотою рідин з вихідним потоком із жиклера **13**, що забезпечує сталий рівень рідин у них та робить тиск рідин на екструзійну головку гідростатичним;

– ліквідувати від'ємний тиск у екструзійних головках, який виникає там під час зриву краплі з жиклера головки та, за відсутності цих ємностей накопичується, порушуючи ритм процесу та зупиняючи його;

– ліквідувати та розірвати несталий гідравлічний тиск рідин ємностей **1** та **7** й перетворити його з гідродинамічного у гідростатичний, а також суттєво його зменшити за величиною.

Екструзійні головки **6** сконструйовані за принципом вертикальних коаксіальних труб «труба в трубі», що забезпечує коаксіальну екструзію рідин вертикально зверху вниз. Рідина оболонкоутворювача подається по зовнішній трубі та її подача переривається закручуванням жиклера **13**, який має спільну різьбу з корпусом головки та краном **14**. Витискання рідини вверх по каналам головки блокується сальником **20**. Наявність двох можливостей регулювання подачі рідини за допомогою позицій жиклера та крана дозволяє одночасно управляти кількістю рідини, що подається, та товщиною стінки капсули. подача ЛХС виконується за допомогою внутрішньої трубки – каналу-інжектора **17** коаксіальної пари «корпус головки – канал-інжектор». Позиція трубки по відношенню до корпусу може примусово змінюватися натисканням на пружину **18**, яка знаходиться між корпусом головки та каналом-інжектором й фіксуватися опорним гвинтом **19**. Такий хід «вверх-вниз» труби дозволяє регулювати позицію умісту в середині краплі по вертикалі. Екструзійна головка у зібраному вигляді може примусово зміщуватися «вверх-вниз» у корпусі **24**, займаючи необхідну позицію по відношенню до прийомного лотка **25**, тим сам забезпечуючи гравітаційний розпад рідин та попереджаючи зіткнення з дном прийомного лотка. До контуру прийомної капсули рідини входять похилий лоток з

вхідним отвором для рідини **26** у його верхній частині, накопичувальні ємність **21**, насос **23**, байпасна лінія **22** та відсікаючий кран **28**. Сформовані краплі-капсули з головок за лініями (5-1)-(5-4) та (10-1)-(10-4) гравітаційно подають у рідину лотка. Позиції головок по відношенню до лотка забезпечують відсутність перехрещування траєкторій крапель у лотку на протязі усього руху, а його кут нахилу та швидкість прийомної рідини – зіткнення наступної краплі з головки з попередньою. Зафіксовані у розчині капсули за допомогою сітчастого лотка **27** відділяє капсули та накопичує їх у ємності **22**. Сітчастий лоток може мати одночасно різні за діаметром отвори, які дозволяють калібрувати капсули за розмірними характеристиками. Наявність байпасної лінії **22** забезпечує неперервність потоку.

Капсулювання ЛХС екструзією у середовищі олія рафінована дезодорована (верхній шар прийомного середовища – олійний, нижній шар – водний ро-

2+

зчин Са) також відноситься до складних колоїдних, гідродинамічних та технологічних задач. На рис. 2.7 представлено модель процесово-технологічного рішення пристрою УЖК-20 Ж для одержання ЛХСК екструзією у середовищі олія дезодорована.

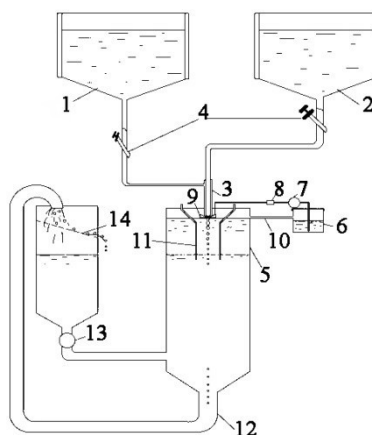


Рис. 2.7. Принципове процесово-технологічне рішення пристрою УЖК –20 Ж для одержання ЛХСК екструзією у середовищі олія рафінована дезодорована

Пристрій складається з двох незалежних ємностей **1** – для ЛХС та **2** – для водного розчину AlgNa. Рідини через вентилі **4** для регулювання потоків потрапляють до відповідних відділів екструзійної головки: ЛХС до трубопроводу в центрі, водний розчин AlgNa – до зони, яка відсікається зовнішньою частиною трубопроводу головки екструдера олії та внутрішнього по верхньому корпусу головки екструдера, утворюючи коаксіальні незалежні продуктопроводи. Прийомна ємність виконана у формі циліндричної колони **5**, яка через рухомий патрубок з'єднана з гусаком, через який видаляється кінцевий продукт. Позиція гусака по відношенню до колони визначає рівень рідини в колоні. До колони монтуються системи живлення олії та відсікаючого капсули вузла. Для забезпечення постійного рівня олії у колоні передбачено переливну байпасну лінію трубопроводів. До колони також монтуються незалежна система живлення водним розчином «зшиваючої» солі CaCl_2 . Рецептурна суміш водного розчину AlgNa з живильної ємності **1** та ЛХС з ємності **2** через транспортну систему за допомогою самочинного тиску потрапляють в блок капсуляторної головки **3**. Крани **4** служать для аварійного перекривання потоків рецептурних сумішей або скидання рецептурної суміші. Рецептурні суміші – сумісні потоки через капсуляторну головку співвісно зверху-вниз потрапляють у формуючу олійну фазу двошарового прийомного середовища **5**. З ємності **6** за допомогою насосу **7** по транспортній системі подаються ЛХС на пульсатор **8**. Пульсуючої дією пульсатору ЛХС подаються на регульовачну щілину з кільцевим зазором **9**, де відбувається перебивання сумісних потоків рецептурних сумішей.

Перелив **10** забезпечує рівень олійного шару не більше ніж рівень сопла капсуляторної головки, який з'єднано з накопичувальним баком або ємністю **6**. В колоні **11** відбувається формування квазістабільної капсули, її проходження через міжфазу двох шарів двошарового прийомного середовища, перехід до водно-спиртового розчину Ca^{2+} , де капсула набуває термодинамічний стабільний стан. За допомогою газліфтової системи **12** капсули потрапляють на перфоровану решітку **14** діаметром меншим у 2 рази ніж діаметр капсул для видалення фрагментів Alg_2Ca . За допомогою насосу **13** відбу-

2+.

вається циркуляція водного розчину Ca

На рис 2.8 представлено фотографічне зображення промислових зразків головок для екструзії гідрофобних речовин у середовищі повітря (1) та олії дезодорованої (2). На рис. 2.9 представлено експериментальні екструзійні пілотні установки для одержання ЛХСК у середовищі олії дезодорованої (1) та повітря (2).

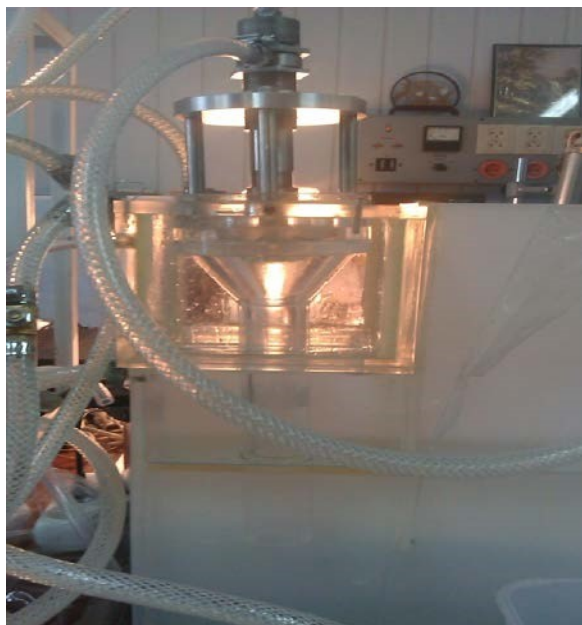


(1)

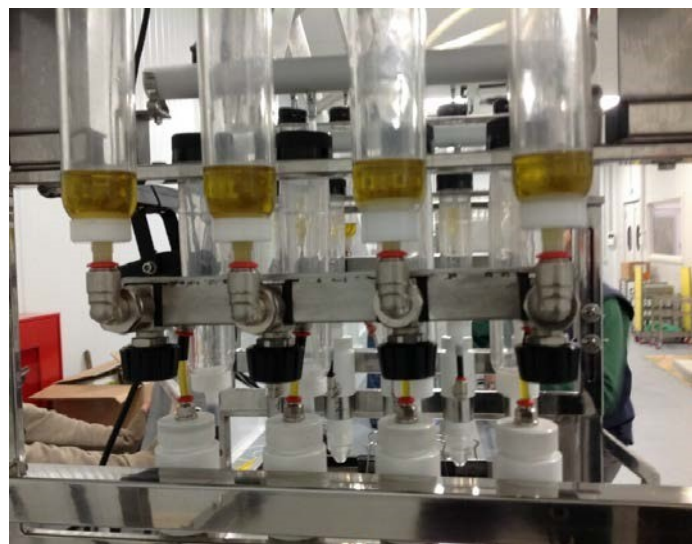


(2)

Рис. 2.8. Фотографічне зображення промислових зразків головок для капсулювання: 1 – у середовищі повітря; 2 – у середовищі олії дезодорованої



(1)



(2)

Рис. 2.9. Експериментальні екструзійні пілотні установки для капсулювання ЛХС: 1 – у середовищі олія дезодорована; 2 – у середовищі повітря

Капсуляторні головки дозволяють одержувати капсули шляхом здійснення зверху-вниз коаксіального екструзійного капсулювання оболонкоутворювача та внутрішнього умісту у різних середовищах – олій, жирів, масел, суспензій у жирах, дисперсій у маслі, речовин у колоїдному стані зворотних емульсій, зворотних емульсій з одержанням безшовних капсул з різним діаметром [267].

Висновки за розділом 2

1. Визначено ієрархічні зв'язки, які покладено в основу програми теоретичних та експериментальних досліджень з розробки технологій ЛХСК, які одержано співвісною зверху-вниз екструзією за різних умов.

2. Визначено предмети та матеріали досліджень – ЛХС, олії та жири

рідкі (соняшникова, оливкова, риб'ячий жир, соняшникова й оливкова вітамінізовані та ін.), жири тугоплавкі, суміші олій та жирів; оцет (бальзамічний, винний, яблуневий); водні розчини AlgNa, полісахаридів (пектини, агар, модифіковані крохмалі); гелі та модельні системи на основі Alg_2Ca , Alg_2Ca та агару, чи пектину, чи гліцерину; двошарове прийомне середовище, яке складається з верхнього олійного шару та нижнього шару – водно-спиртового розчину Ca^{2+} ; напівфабрикати ЛХСК; пюре оливки та структуровані системи на його основі; ЛХСК в олійних, оцтових середовищах; салатні заправки, дресінги з використанням ЛХСК; хлібобулочні та кондитерські вироби, кулінарна продукція із використанням ЛХСК; оливка структурована з внутрішнім умістом олії оливкової капсульованої.

3. Визначено методи дослідження органолептичних, фізико-хімічних, структурно-механічних, мікробіологічних показників, харчової цінності, описано методики планування експерименту та його математичної обробки.

4. Наведено процесово-технологічне забезпечення процесу капсулоутворення системи «оболонкоутворювач – ЛХС» для одержання ЛХСК кулястої форми за різних умов екструзії.

3 АНАЛІТИЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ ТА ТЕОРЕТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ТЕХНОЛОГІЙ ПРОДУКЦІЇ КАПСУЛЬОВАНОЇ З ВНУТРІШНІМ ЖИРОВИМ УМІСТОМ

У даному розділі наукового обґрунтовано технології ЛХСК, встановлено закономірності процесу капсулоутворення складних речовин, здійснено теоретичне обґрунтування та розроблено фізичні моделі утворення термостабільних капсул з внутрішнім жировим умістом у середовищі повітря та двошаровому прийомному середовищі, які перевірено на адекватність шляхом співставлення встановлених закономірностей у реальних технологічних умовах.

3.1. Інноваційний задум технологій продукції капсульованої з внутрішнім жировим умістом

На сьогоднішній день інноваційна діяльність являється фундаментальним підґрунтям теоретичних та аналітичних досліджень, які включають сукупність матеріальних, організаційних, економічних, соціальних умов, кадрову та інформаційну складову, наслідком чого є науково-технічний та економічний прогрес на мікро- та макрорівнях підприємства і держави.

Згідно з інноваційним задумом розробки технологій продукції капсульованої з внутрішнім жировим умістом передбачається впровадження інновацій з різним вектором розвитку та форм реалізації.

1. Технологічні інновації – обґрунтування, дослідження та розробка наукових принципів капсулювання гідрофобних речовин або ЛХС у безшовну оболонку на основі іонотропних полісахаридів, що дозволить обґрунтувати та впровадити у виробництво принципово нові технологічні процеси, а саме:

– технологію капсулювання олій рослинних з одержанням кінцевих продуктів за сировинною ознакою – олія соняшникова, соєва, оливкова капсульовані та інш., а також їх сумішей;

– технологію капсулювання жирів тугоплавких з одержанням кінцевих продуктів за сировинною ознакою – жир свинячий, яловичий, риб'ячий капсульовані та інш., а також їх сумішей з прогнозованою точкою плавлення;

– технологію капсулювання ліпідних екстрактів – жиророзчинних вітамінів, ліпідних ефірів та відповідно кінцевих продуктів за видом речовини й основи, що підлягає екструзії, – екстракт каротиноїдів в олії оливковій, екстракт токоферолів у олії горіховій капсульовані та інш., а також їх сумішей;

– технологію капсулювання гетерогенних систем з дисперсійним середовищем у формі олій, жирів або їх сумішей та кінцевих продуктів за характеристиками гетерогенної системи – суспензії в оліях, жирах, зворотні емульсії тощо;

– удосконалення традиційних та розробка принципово нових технологічних процесів шляхом використання ЛХСК;

– капсулювання продуктів на основі жирів технічного та спеціального призначення.

2. Технічні інновації – обґрунтування, проектування, конструювання та впровадження нового обладнання та вузлів обладнання для реалізації технологічних інновацій.

3. Маркетингові інновації – запровадження технологій капсулювання у промислові виробничі цикли та виведення кінцевої продукції на споживчий ринок, а також виведення нових розробок на ринок інновацій;

4. Соціальні інновації – створення нових робочих місць безпосередньо на виробничих потужностях та в мережі просування, продажу нової продукції.

Капсулювання, як інноваційний спосіб переробки ЛХС, дозволить ліквідувати звужену можливість використання у технологічних процесах комбінації олії, жирів, а також їх сумішей за принципом фізіологічних властивостей, що несе безліч переваг для споживачів. Такі продукти можуть бути використані як «незмішуємий» компонент або декор страв. Одночасно планується, що оболонка капсул, яку більше як на 90,0 % за складом представлено водою, може бути ідеальним бар'єром для забезпечення стабільності внутрішнього жирового умісту капсул до окислювальних процесів.

Розробка та реалізація технологій ЛХСК має маркетингову привабливість через неповторність товарної форми, інноваційну привабливість для олієжирового комплексу та функціональність з точки зору технологічного використання у виробництві кулінарної продукції ЗРГ та харчовій промисловості.

Використання у складі ЛХСК іонотропних полісахаридів дозволить надати харчовим системам принципово нових властивостей, які забезпечать одержання традиційних олій, жирів та їх сумішей у дозованому вигляді та у самостійній їстівній упаковці, що передбачає сприйняття оліє-жирової сировини як продукту з принципово новими властивостями, здатного змінити структуру багатьох технологічних процесів. Капсулювання, вірогідно, здатне надати новий імпульс щодо використання олій, жирів та їх сумішей у технології приготування страв, що дозволить суттєво розширити асортимент продукції ЗРГ та впровадити у виробничий менеджмент нові технологічні принципи [270].

Інноваційний задум полягає в одержанні нової товарної форми ЛХС, впровадження якої дозволить спростити технологічний процес виробництва кулінарної продукції, регулювати вивільнення внутрішнього умісту капсул у зоні ШКТ, маскувати смаки та запахи внутрішньої складової тощо.

Сформульовано робочу гіпотезу, що розробка технології капсулювання ЛХС дозволить розробити принципово нові напівфабрикати харчової продукції з високим умістом інтактних до технологічного середовища ліпідів, використання яких у технологічному потоці дозволить розробити харчову продукцію з новими споживчими властивостями, а використання ЛХСК дозволить оптимізувати як самі технологічні процеси, так і забезпечити стабільність жирів під час приготування, зберігання й реалізації харчової продукції. Одночасно реалізація робочої гіпотези за своєю суттю є підґрунтям для наукового обґрунтування самого процесу капсулювання, а також розробки й впровадження у практичну діяльність принципово нового виробничого обладнання. Ці завдання є принципово новими та можуть бути вирішені лише за умови теоретичного обґрунтування капсулоутворення як фізико-хімічного та технологічного процесу. Вирішення цих завдань є багатофакторною науковопрактичною проблемою, кінцевою метою якої є наукове обґрунтування технології керованого одержання ЛХСК із заданими технологічними властивостями, а її реалізацію пов'язано з обґрунтуванням технологічних та фізичних принципів одержання капсульованих систем та конструкцією спеціалізованого обладнання. На першому етапі сформульовано наступні допущення, вимоги до технологічних, конструкторських та інших умов й обмежень науково-практичного дослідження:

— у технологічному потоці використовуються лише харчові компоненти без обмеження використання у повсякденному харчуванні;

– під час виконання конструкторських та дизайнерських робіт, виготовленні пристроїв та обладнання допускаються матеріали, які дозволено до використання з харчовими інгредієнтами;

– формування харчових систем капсульованих виконується із ламінарного співвісного синхронізованого потоку рідких оболонкоутворювача та ЛХС за принципом «труба в трубі» шляхом вертикальної співвісної екструзії:

1 – у середовищі повітря; 2 – у середовищі олії дезодорованої;

– як оболонкоутворювач використовують розчини іонотропного полісахариду AlgNa, як інкапсулянт – текучі самочинно плинні ЛХС, а саме олії, розплави жирів, їх суміші, екстракти та їстівні харчові системи на їх основі;

– як формуюче середовище використовують водні або водно-спиртові розчини харчових солей кальцію;

– формування квазістабільної капсули та капсули з заданими товарознавчо-технологічними властивостями розірвано протягом технологічного потоку у просторі та часі.

Розроблений інноваційний задум одержання продукції харчової капсульованої з внутрішнім жировим умістом дозволяє визначити інноваційні вектори розвитку нової технології, сформулювати теоретичні та прикладні задачі дослідження. Розглянемо та обґрунтуємо технологічні передумови виробництва термодинамічних стабільних капсул ЛХС, одержаних у середовищі повітря та олії дезодорованої (двошаровому прийомному середовищі).

3.2. Теоретичне обґрунтування формоутворення продукції капсульованої з внутрішнім жировим умістом

Капсулювання гідрофобних речовин у вузькому розумінні ліпідів харчової сировини, на наш погляд та з огляду на потребу багатьох сфер діяльності харчової індустрії, медицини, фармакології, косметології, логістики, хімічної промисловості, є дуже важливим технологічним прийомом, здатним суттєво вплинути на виробничий менеджмент та визначити напрям розвитку певної підгалузі цих видів діяльності та вплинути на певні тренди їх розвитку.

У даному підрозділі розглянуто теоретичні передумови капсулювання ЛХС у середовищі повітря та олії дезодорованої, що є підґрунтям для реалізації технологічних принципів одержання ЛХСК із заданими розмірними характеристиками, обґрунтовує конструктивні особливості пристроїв для їх виробництва, дозволяє обрати керуючі чинники технологічним процесом одержання напівфабрикатів ЛХСК за обґрунтованих параметрів.

Сучасні методи капсулоутворення, як відзначалось у розділі 1, забезпечують можливість капсулювання як гідрофільних, так і гідрофобних матеріалів. За розмірними характеристиками одержують нанокапсули (<1 мкм), мікрокапсули (1...500 мкм), капсули (>500 мкм) зі співвідношенням оболонка : внутрішній уміст як 5:95...50:50 [21]. При цьому, забезпечуються різні характеристики оболонки за товщиною, структурою, проникністю, міцністю, еластичністю, стійкістю до зовнішнього середовища та технологічних параметрів [7, 36].

Сформульовані принципи технологій капсулювання побудовано на реалізації принципу термодинамічної несумісності компонентів оболонкоутворювача та інкапсулянту. Для капсулювання гідрофобних речовин, у тому числі ЛХС, використано полярний розчин полімеру –

AlgNa, здатний, за певних умов, до контрольованого плівкоутворення, тобто формування оболонки капсули. Позначений принцип є основою здійснення процесів капсулювання і базується на поверхневих явищах, які виникають на межі поділу фаз рідин, що не перемішуються [271].

Під час капсулювання речовин з гідрофобними властивостями будова технологічного процесу має певні технологічні та процесові обмеження, що пов'язано з високою швидкістю реалізації хімічних потенціалів та неможливістю за таких умов контролювати розмірні характеристики капсул. Таке обмеження призводить до розгляду тільки двох можливих технологічних процесів одержання капсул з внутрішнім жировим умістом, які базуються на використанні проміжних технологічних середовищ для формування ЛХС у квазістабільному стані. Для капсулювання обрано технологічні середовища повітря та олії дезодорованої [272].

Під час використання як оболонкоутворювача іонотропних полісахаридів виникає потреба співвісної екструзії за принципом «труба в трубі» розчину оболонкоутворювача (зовнішня труба) та жирової речовини (внутрішня труба) у обране формуєче середовище, тобто у середовище повітря або хімічно інертне гідрофобне середовище олії дезодорованої. Після формування капсул у квазістабільному стані вони потрапляють у прийомне водне або водно-спиртове середовище харчових солей кальцію, де реалізуються хімічні потенціали та капсула за текстурою набуває товарного стану [107, 267].

Необхідність обґрунтування однакових за принципом формування, але принципово різних за характеристиками технологічного середовища технологій пов'язано з можливістю формування капсульованої продукції з різними фізичними характеристиками та розширення керуючих чинників під час реалізації технологічного процесу.

3.2.1 Теоретичне обґрунтування кінетики капсулоутворення системи

«ЛХС – водний розчин AlgNa» екструзією у середовищі повітря

Технологія одержання ЛХСК апіорі є висококінетичним процесом, оскільки формування капсул згідно з інноваційним задумом повинно йти у режимі самочиної гравітації та за рахунок реалізації хімічних потенціалів рецептурних учасників технологічного процесу. Є очевидним, що реалізація індустріального процесу виробництва ЛХСК неможлива без обґрунтування кінетики капсулоутворення. Головними чинниками впливу на капсулоутворення системи «ЛХС – водний розчин AlgNa» екструзією у середовищі повітря будуть сили гравітації та властивості оболонкоутворювача. Спрогнозовано, що формування капсули у квазістабільному стані у середовищі повітря дозволить реалізувати принцип самочинного відриву капсули від синхронізованої за потоком складної струї рідин «ЛХС – розчин AlgNa», що значно спростить технологію та конструкцію пристрою.

Загальний характер процесу утворення та відриву крапель однофазної рідини під дією сили тяжіння добре вивчений експериментально і виглядає для всіх рідин практично однаково (рис. 3.1) [273].

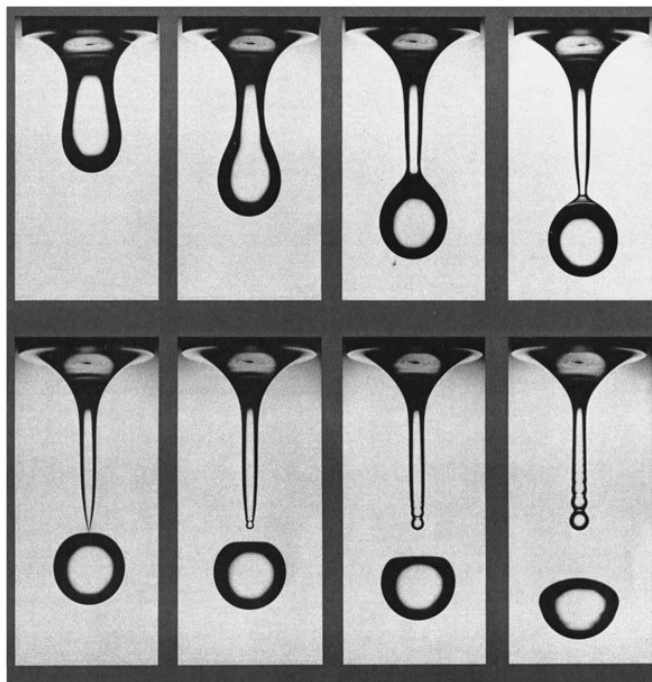


Рис. 3.1. Відрив реальної водної краплі: час між кадрами складає 0,1 с

Спочатку утворюється зародок краплі, який має форму конуса, потім, в результаті витікання рідини з зародку під дією капілярного тиску і сили тяжіння, починається формуватися власне крапля приблизно сферичної форми. Між нею і зародком виникає перемичка, яка зменшується з часом до самого моменту відриву краплі. Ця течія є самочинною, тобто форма перемички зберігає свою форму – вона залишається такою ж, як і в більш ранній момент часу, тільки в іншому просторовому масштабі, що встановлено в багатьох експериментах [274-277]. Розуміння кінетики краплеутворення під час екструзії двох або більше різнополярних рідин, одна з яких – оболонкоутворювач, може бути складною за технологічною композицією, дозволить спрогнозувати продуктивність пристроїв для екструзії за вихідною речовиною (речовинами), спланувати заходи по визначенню критичних точок контролю технологічного процесу, спрогнозувати рецептурний склад компонентів, органолептичні та фізико-хімічні показники нової продукції.

Прийнято рішення дослідити ці закономірності шляхом визначення кінетики капсулоутворення у середовищі повітря. Згідно відомого рівня теоретичних досліджень краплеутворення моноструї, що описано через розрив перемички [278] і базується на моделі, згідно з якою незалежно від в'язкості самочинної течії рідини в області перемички контролюється тільки силами інерції та поверхневого натягу. Радіус перемички змінюється у часі по ступеневому закону з однаковим показником для всіх рідин й описується наступним виразом:

Цей закон «двох-третин» підтверджено чисельними експериментами для різних рідин, у тому числі розчинів з поверхнево-активними речовинами (ПАР), рідких металів для крапель у широкому діапазоні радіусів, аж до нанорозмірних [279]. У той же час залишається відкритим питання про початковий розмір самої перемички, який виникає на першому етапі формоутворення і залежить як від властивостей рідини, так й геометричних параметрів капіляра. Без даних значень рівняння (3.1) втрачає свій сенс, а обґрунтування конструктивних особливостей пристрою не є можливим. Залишається без відповіді питання про тривалість формування сферичної краплі з зародка, що не описується рівнянням (3.1) та кінетику формоутворення (процес утворення зародка, перемички та її розрив) для капсульованих рідин, які складаються з рідкої оболонки (у нашому випадку водного розчину AlgNa) та рідкого ядра (жирової сировини) з різними фізичними характеристиками. У той же час теорію цього явища досі не описано в повній мірі, оскільки класичні рівняння гідродинаміки описують повністю детермінований процес, а кінетика перемички між зародком та краплею швидше відноситься до теорії катастроф та біфуркаційних явищ, тобто нелінійним процесам зі зворотним зв'язком [280]. Одержання елементарної кінетичної моделі процесу формоутворення капсульованих рідин дозволяє розробити допущення моделі їх формоутворення,

змоделювати етап утворення зародку краплі, сферичної краплі та перемички, етап розриву перемички та утворення квазістабільної краплі відповідно.

Із врахуванням особливостей технологій одержання ЛХСК та прогнозу конструктивних особливостей обладнання сформульовано основні положення моделі, виходячи зі спостережуваних в експериментах фактів та припущень (рис. 3.3), що дозволяють використовувати елементарні рівняння механіки рідин:

- технологічні характеристики ЛХСК забезпечуються керованим процесом екструзійного формування, у якому окремою технологічною стадією є формоутворення, яка складається з трьох етапів: перший етап – формування конусоподібного зародка краплі, другий етап – утворення сферичної краплі і перемички між зародком та краплею, третій етап – самочинна течія рідини в області перемички та її розрив (момент відриву);

- ЛХСК складається з двох різних рідин та за структурою характеризується наявністю ядра й тонкої оболонки. Всі фізичні властивості рідин (густина, коефіцієнт поверхневого натягу) не змінюються під час формоутворення, втрати на в'язке тертя відсутні;

- задача осьсиметрична – зародок та крапля ЛХСК формуються на кінці поживної труби з радіусом r_0 (рис. 3.2);

- форма краплі ЛХСК – сфера, радіусом R , який потрібно знайти. Форма конусоподібного зародка підлягає визначенню у вигляді функції $r = f(x)$. Перемичка з вихідним радіусом r_{br} відповідає місцю перетину сфери і конусоподібного зародка [281].

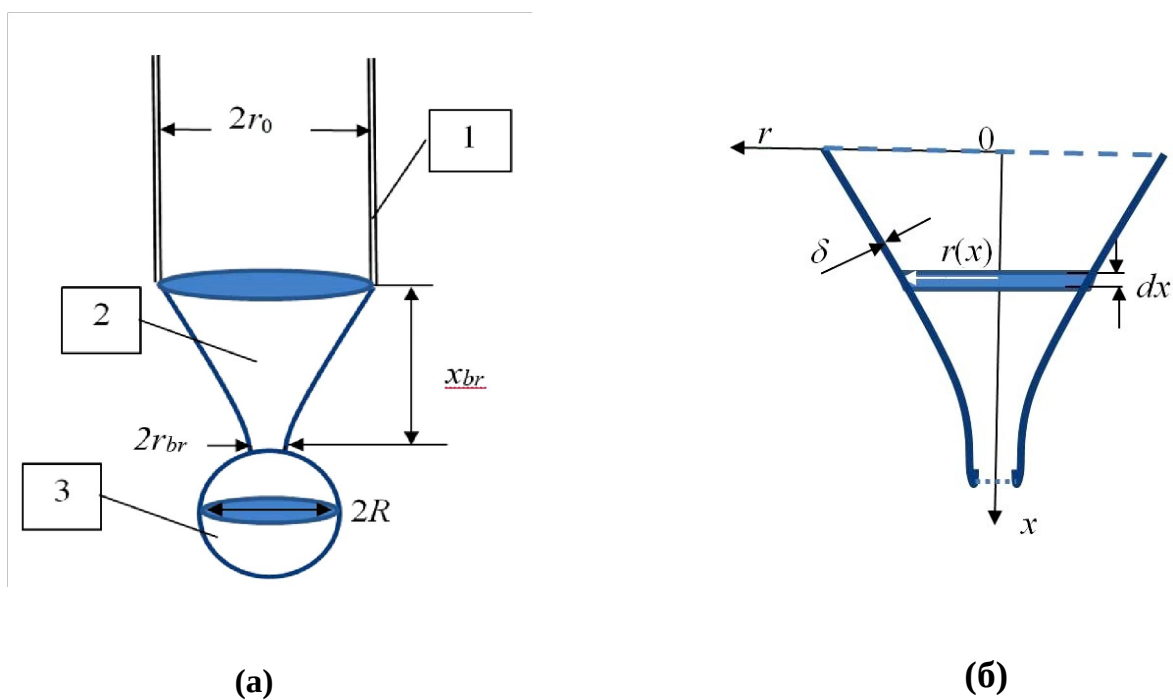


Рис. 3.2. Схема геометрії зародок-крапля ЛХСК: *a* – схема геометрії зародок-крапля; *б* – схема геометрії конусоподібного зародка; 1 – труба подачі рідини; 2 – зародок краплі, 3 – крапля

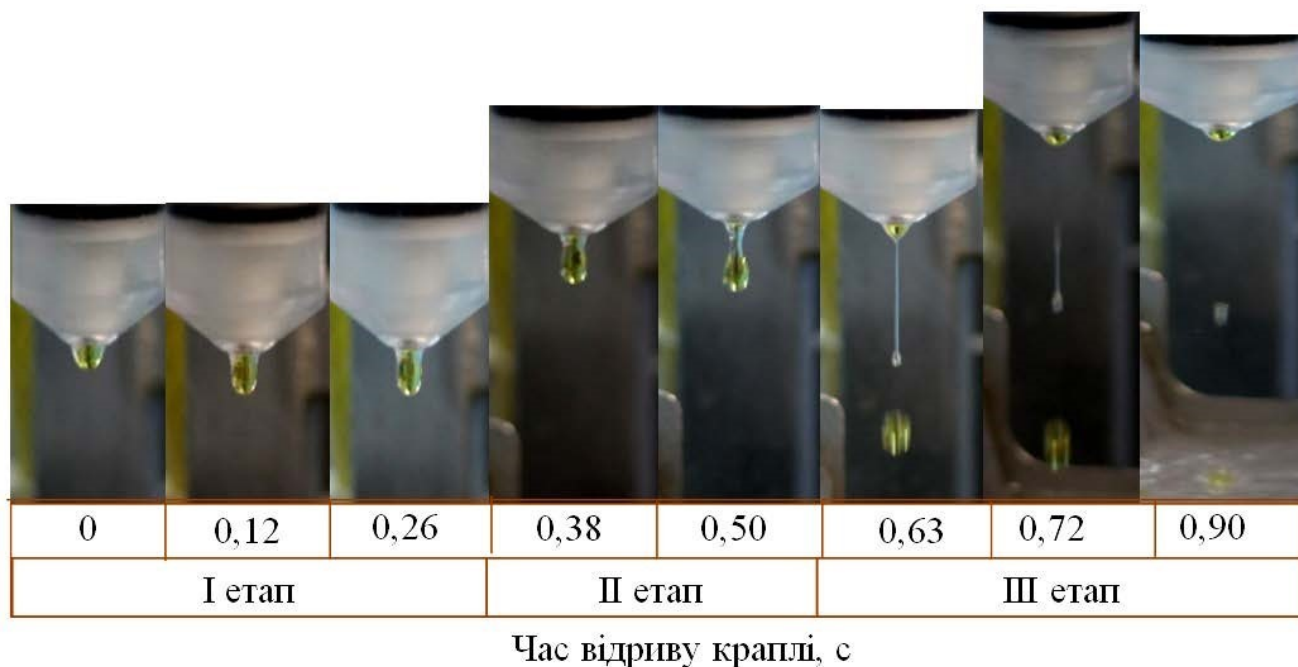


Рис. 3.3. Етапи формування квазістабільної ЛХСК за температури $20 \pm 1^\circ\text{C}$ у водному розчині AlgNa ($C_{\text{AlgNa}} = 1,5 \pm 0,02\%$): час витікання рідини з утворення зародку краплі до моменту відриву – 0,63 с: I – формування

зародку краплі; II – утворення сферичної краплі та перемички; III – розрив перемички та утворення квазістабільної ЛХСК.

На рис. 3.3 представлено фотографічне зображення процесу капсулоутворення у середовищі олії дезодорованої та фотомоніторинг формування ЛХСК (капсула квазістабільна). Як інкапсулянт використано олію соняшникову, як плівкоутворювач – водний розчин AlgNa.

Наведений фотомоніторинг відображає реальний процес утворення капсули за співвідношення оболонкоутворювач : олія соняшникова як 5:95 до 50:50 об/об.

На етапі утворення зародку краплі є можливість розрахунку її форми, оскільки геометрія визначатиме капілярний потенціал, під дією якого починається перебіг рідини в сферичну краплю. Оскільки цей етап, згідно відомих експериментальних даних, відбувається досить швидко порівняно з утворенням краплі, то завдання зводиться до визначення статичних напружень, що виникають у зародку краплі [282]. Спільна дія сили тяжіння та поверхневого натягу визначають форму зародку – гідростатичний тиск $p_g = \rho_{gx}$ у будь-якому поперечному перерізі зародка врівноважується капілярним тиском $p_{cap} = 2\sigma/r$ (рис. 3.3).

$$dd_{ccc} = \rho\rho d\rho \quad (3.2)$$

Враховуючи, що цей капілярний тиск складається з капілярного тиску оболонки та міжфазового тиску оболонка-ядро, одержуємо:

$$-2 \frac{\sigma_\delta}{(b+\delta)^2} + \frac{\sigma^-}{b^2} \frac{\sigma_\delta}{r} dr = \rho\rho d\rho, \quad (3.3)$$

де σ – коефіцієнт поверхневого натягу рідини ядра; σ_δ – коефіцієнт міжфазового натягу оболонка-ядро рідини ($\sigma > \sigma_\delta$); δ – товщина оболонки;

g – прискорення вільного падіння; ρ – наведена густина рідкої системи оболонка-ядро.

$$\rho = \rho_\delta + c_c \times 1 - c_c, \quad (3.4)$$

де ρ_δ – густина оболонки; ρ_c – густина ядра; c_p – об'ємна частка оболонки в об'ємі капсульованої системи.

Рішення диференційного рівняння (3.3) з початковою умовою $r(\rho)|_{x=0} = r_0$ має наступний вигляд:

$$1 - \frac{b_0^{\sigma-\sigma}}{r_0} \frac{\sigma^\delta}{r_0} \times b + \frac{r + \delta}{r_0} \cdot 1 + \delta dr = \rho \frac{2^{gb}}{\sigma^\delta} \rho, \quad (3.5)$$

Спростимо цей вираз із врахуванням мінімальної товщини оболонки, враховуючи $\delta < r_0$, після отримуємо:

$$\frac{x}{r_0}^2 \cdot \sigma \cdot \frac{b_0}{r_0} = 1, \quad (3.6)$$

де $B_0 = \frac{l_{cap}^2}{l_{ccc}^2} \frac{b_0^2}{r_0^2}$ – число Бонда, яке показує відношення сили тяжіння до сили поверхневого натягу; l_{cap} – капілярна довжина; $l_{ccc} = \frac{l_{ccc}}{\rho \cdot g}$ – характерний розмір за якого сила поверхневого натягу стає рівною силі тяжіння

Рівняння (3.6)...(3.8) описують вихідну геометрію зародку краплі, тобто зміну радіуса зародку від його висоти й навпаки. Для того, щоб перевірити фізичну коректність одержаного виразу, знайдемо об'єм зародка V_{emb} . Для цього, згідно з визначенням об'єму ось-симетричної фігури, запишемо:

$$V_{emb} = \pi \int_0^x r(\rho)^2 d\rho = \pi \cdot \frac{x \cdot b_0^2}{2 \cdot \sigma \cdot r_0}, \quad (3.9)$$

Підставляючи у цю формулу вираз для висоти зародку (3.6), одержуємо:

$$V_{emb} = 2\pi \cdot \frac{\sigma}{\rho \delta} \cdot \frac{r - r_0}{\rho \delta} \cdot \frac{r_0^2}{B_0}, \quad (3.10)$$

Стає вочевидь, що за умови $r \rightarrow 0$, об'єм зародка краплі V_{emb} прагне до значення V_{max} :

$$V_{max} = 2\pi \cdot \frac{\sigma}{\rho \delta} \cdot \frac{r_0^2}{B_0} = 2\pi \cdot \frac{\sigma}{\rho \delta} \cdot \frac{r_0^2}{\rho g}, \quad (3.11)$$

Якщо оболонка відсутня (рідина у зародку гомогенна $\sigma_\delta = \sigma$), то величина V_{max} у рівнянні (3.11) в точності збігається зі значенням максимального об'єму, який знаходиться у рівновазі на кінці труби радіусу r_0 під дією сили тяжіння та сили поверхневого натягу, який, як відомо, дорівнює:

$$\rho r_0 V_{max} = 2\pi r_0 \sigma, \quad (3.12)$$

Таким чином, одержані рівняння (3.6)...(3.10) являються фізично коректними. Зміна форми зародка, з якого формується сферична крапля, відбувається під дією сили тяжіння, якій протидіє сила поверхневого натягу. Будемо вважати, що крапля починає формуватися в момент, коли поточний радіус зародка дорівнює початковому радіусу перемички. Виходячи із закону збереження енергії, робота A_g , яка здійснюється силою тяжіння при збільшенні висоти зародка, дорівнює роботі A_σ сил поверхневого натягу під час утворення краплі сферичної форми:

$$dA_g = ddV_{dbdc}, \quad (3.13)$$

$$dA_\sigma = \sigma dS_{dbdc}, \quad (3.14)$$

Знайдемо об'єм краплі:

$$V_{dbdc} = \frac{4}{3} \pi R^3, \quad (3.15)$$

Тиск, який створюється силою тяжіння за висотою краплі рідини, дорівнює:

$$d = d_{bb} + 2R\rho\rho, \quad (3.16)$$

де R – радіус краплі; p_{br} – початковий гідравлічний тиск над перемичкою,

який, з врахуванням (3.6), дорівнює:

Інтегруючи (3.13), з врахуванням цих виразів за радіусом краплі, одержуємо:

Константу інтегрування визначаємо з початкової умови $A_g(R)|_R$. Внаслідок одержуємо:

$$A_g = 4\pi \frac{1}{2\rho\rho}(R^4 - r_{bb}^4) + \frac{1}{3}d_0(R^3 - r_{bb}^3). \quad (3.19)$$

Знайдемо вираз для розрахунку радіусу краплі R . Стає вочевидь, що сумарний об'єм краплі та об'єм зародку дорівнює максимальному об'єму, який може бути у рівновазі наприкінці труби радіусу r_0 . Саме цьому, враховуючи

(3.10) та (3.11), записуємо:

$$V_{mcx} = \frac{4}{3}\pi R^3 + V_{emb}. \quad (3.20)$$

Звідси знаходимо зв'язок радіусу краплі R з радіусом перемички r_{br} ;

-

$$R = r_0 \sqrt[3]{\frac{\sigma}{\sigma_0} \frac{1}{B_0} \frac{b_{br}}{b_0}} \quad (3.21)$$

Підставляючи у (3.19) вираз для радіусу краплі (3.21) та початкового гідростатичного тиску (3.17), одержуємо кінцеве рівняння для розрахунку роботи сили тяжіння по формуванню сферичної краплі.

$$A_g = 2\pi\rho r_0 \left[\frac{\sigma}{\sigma_0} \left(1 - \frac{b_{br}}{b} \right) \frac{\sigma}{\sigma_0} \left(\frac{3}{b} - \frac{b_{br}}{b^2} \right) + \frac{\sigma}{\sigma_0} \left(\frac{3}{b} - \frac{b_{br}}{b} \right)^{\frac{2}{3}} - \frac{b_{br}}{b} \right] \quad (3.22)$$

Подальше, розрахуємо роботу сили поверхневого натягу по формуванню сферичної краплі. На підставі (3.14) запишемо:

$$A_\sigma = \int_{S_0}^{S_0^{drop}} \sigma dS, \quad (3.23)$$

де S_{drop} – площа поверхні краплі; S_p – площа поверхні краплі, яка відповідає початковому радіусу перемички r_{br} , враховуючи, що початковий радіус наприкінці зародку дорівнює радіусу перемички, маємо

$$S_0 = 2\pi r_{bb}^2, \quad S_{drop} = 4\pi R^2 - 2\pi r_{bb}^2$$

Із врахуванням цього одержуємо:

$$A_\sigma = 4\pi\sigma(R^2 - r_{bb}^2) \quad (3.24)$$

Підставляючи у це рівняння радіус краплі (3.21), одержуємо остаточну роботу сили поверхневого натягу:

$$A_\sigma = 4\pi\sigma r_0^2 \times \left[\frac{2B_0}{b_0} - \frac{b_0}{b_0} \right]. \quad (3.25)$$

Прирівнюючи роботу, яка здійснюється силою тяжіння (3.22), і роботу сили поверхневого натягу (3.25), одержуємо рівняння для визначення початкового радіуса перемички r_{br0} з умови:

$$A_g(r_{bb0}) = A_\sigma(r_{bb0}). \quad (3.26)$$

Очевидно, що ця умова рівності робіт може виконуватися у визначеному перерізі зародка, яке залежить від фізичних параметрів, що входять в (3.22) та (3.25) й характеризують даний процес. Рівняння (3.26) є трансцендентним щодо вихідного початкового радіуса перемички r_{br0} , тому його чисельне значення наведено у вигляді безрозмірної залежності нижче.

Знаючи початковий радіус перемички, за рівнянням (3.21) можна розрахувати радіус краплі в момент відриву. Таким чином, отримані рівняння (3.21)

та (3.26) характеризують геометрію зародка та краплі.

Визначимо час, необхідний для формування зародка та краплі. Будемо виходити із запропонованої моделі та обмежимося оцінками відповідних часів, ґрунтуючись на отриманих вище рівняннях для обчислення роботи сил тяжіння й поверхневого натягу. Виходячи із закону збереження енергії, робота сил в одиницю часу по формуванню зародка і краплі дорівнює потужності живильного джерела (параметрів подачі рідини в живильній трубі). Будемо вважати, що параметри подачі у процесі формування зародка і краплі не змінюються, тоді вихідний час формування можна розрахувати наступним чином:

$$\Delta\tau_1 = \frac{\Delta A}{c} Q_v, \quad (3.27)$$

де $\Delta\tau_1$ – тривалість формування зародка і краплі (тривалість першого та другого етапів); ΔA – сумарна робота сил тяжіння й поверхневого натягу; p_0 – тиск у живильній трубі; Q_v – об'ємні витрати рідини у живильній трубі.

Сумарна робота ΔA складається з роботи по формуванню краплі, яку визначали раніше (3.23) та роботи по формуванню зародка краплі, яку можна розрахувати аналогічним чином.

$$dA_{emb} = ddV_{emb} = \rho \rho dV_{emb}, \quad (3.28)$$

Підставляючи сюди вирази для висоти зародка (3.6) та його об'єму (3.10), одержуємо:

$$dA_{emb} = 4\pi \rho r_0 B_0 \cdot \sigma \delta \times 1^{-b} \times dr,$$

Інтегруючи це рівняння по радіусу у межах від r_0 до r_{br} , одержуємо:

$$A_{emb} = 4\pi \sigma \frac{b}{B_0^{0.02}} \cdot \sigma_\delta^2 \times lc \frac{b}{b-r} + \frac{b}{b-r} - 1. \quad (3.30)$$

Таким чином, знаючи сумарну роботу сили поверхневого натягу (3.25) та сили тяжіння (3.30), можна розрахувати час формування зародка та краплі:

Знаючи параметри подачі рідини у формуючій трубці (тиск та витрати), а також початковий радіус перемички, за рівнянням (3.31) можна розрахувати сумарну тривалість першого і другого етапів формування краплі.

Кінетика стоншення перемички, як уже зазначалося, теоретично описана в роботі [283]. Дотримуючись їх моделі, ми також будемо вважати, що в області перемички течія досить швидка, а градієнти швидкості малі і в'язким тертям будемо нехтувати. Вирішальну роль в цьому випадку відіграють сила інерції та сила поверхневого натягу. Однак, на відміну від моделі, описаної в роботі [284], врахуємо вираз для початкового радіусу перемички й умову самочинної течії. Також, як і раніше, будемо вважати, що товщина оболонки капсульованої краплі

лі набагато менше за радіус живильної труби $\delta < r_0$.

Далі врахуємо, що течія самочинна, тобто форма перемички з часом не змінюється. Математично це означає сталість похідної від форми зародка. З огляду на вираз (3.8) маємо:

Підставляючи останній вираз в (3.34), одержуємо зв'язок швидкості течії з радіусом перемички:

$$v = \frac{db}{dt} \frac{b}{b-r} + 1 \quad (3.36)$$

Далі, підставляючи цю швидкість в (3.21), одержуємо наступне диференціальне рівняння кінетики радіуса перемички:

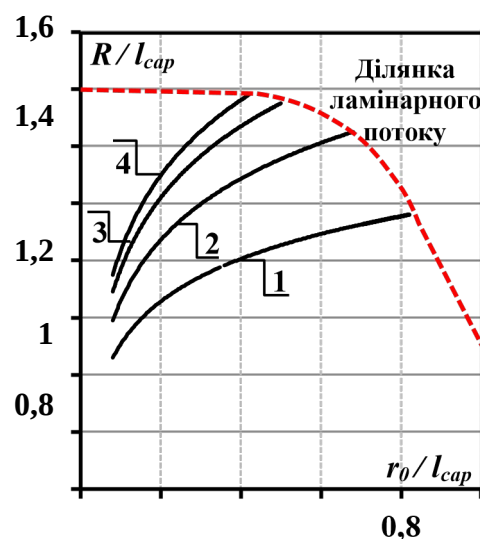
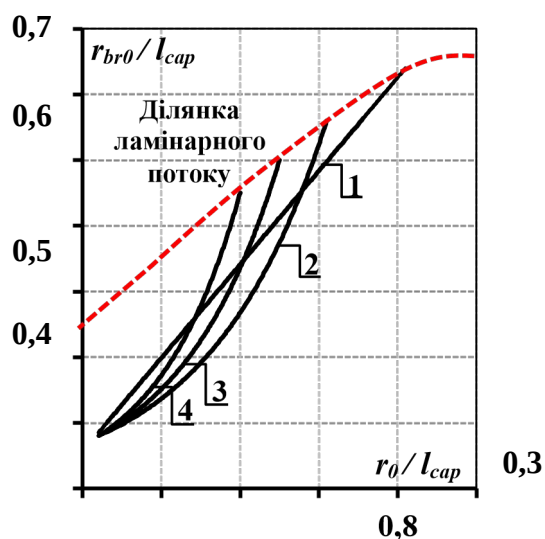
Рішення цього рівняння з початковою умовою $r(\tau)|_{d=0} = 0$ має вигляд:

Відзначимо, що одержане рівняння відрізняється від рівняння (3.1), запропоноване [285], постійним коефіцієнтом, враховуючи початковий радіус перемички, і, на відміну від рівняння (3.1), дозволяє обчислити тривалість стоншення перемички від початкового значення r_{br0} , до 0. Таким чином, тривалість третього етапу (час розриву перемички) дорівнює:

$$\Delta\tau_2 = \frac{1}{3} \frac{\sigma b}{\rho} \frac{b_{3r0}}{b_{br0}} \cdot B_0 \cdot \rho \delta^2 + 1 \quad (3.39)$$

На підставі проведених теоретичних досліджень розроблено кінетичну модель формування капсульованих рідин. Для перевірки запропонованої моделі необхідним є підтвердження коректності розрахунків з метою адаптації їх у реальному технологічному процесі. Для підтвердження коректності одержаних теоретичних розрахунків кінетики утворення квазістабільної капсули, здійснимо аналіз одержаних результатів.

На рис. 3.4 наведено безрозмірний початковий радіус перемички, розрахований в результаті чисельного рішення рівняння (3.26) та безрозмірний початковий радіус краплі (3.21) залежно від безрозмірного радіусу живильної труби (в частках від капілярної довжини l_{cap}).



0,2

00,64

Рис. 3.4. Початковий радіус перемички (а) та краплі (б) залежно від радіуса живильної труби та відносного коефіцієнта поверхневого натягу: 1 – $\sigma/\sigma_0 = 1$; 2 – $\sigma/\sigma_0 = 2$; 3 – $\sigma/\sigma_0 = 3$; 4 – $\sigma/\sigma_0 = 4$

На підставі представлених на рис. 3.4 (а, б) залежностей, початковий радіус перемички та радіус краплі зменшуються зі зменшенням радіусу живильної труби, в той час як збільшення відносного коефіцієнта поверхневого натягу ядро-оболонка (σ/σ_0) призводить до збільшення відповідних радіусів. Так, для відносного радіуса живильної труби $r_0 = 0,4l_{\text{cap}}$ під час збільшення відносного коефіцієнта поверхневого натягу в 3 рази радіус краплі збільшується в 1,7 разів (рис. 3.5 (б)). Цей результат є наслідком того, що наявність оболонки збільшує результуючу силу поверхневого натягу, що діє на ядро краплі (міжфазна сила молекулярного взаємодії спрямована всередину краплі – $\sigma > \sigma_0$). Відбувається, як би, «армування» поверхні краплі, яка в цьому випадку може витримати більший тиск сили тяжіння.

Однак, щоб одержати більший радіус краплі, доводиться зменшувати радіус живильної труби. Так, для отримання краплі з радіусом $R = 1,3l_{\text{cap}}$ радіус живильної труби повинен бути не більше $0,4l_{\text{cap}}$, (рис. 3.4 (б)). Це обмеження викликано тим, що за великих радіусів живильної труби сила тяжіння перевищує силу поверхневого натягу, і крапля не утворюється, настає режим ламінарної течії. В рамках запропонованої моделі це означає, що умова рівності сили тяжіння та сили поверхневого натягу (3.26) не виконується.

Проаналізуємо одержані залежності для тривалості формування зародка краплі (3.31) та часу розриву перемички (3.29). Оскільки в ці

рівняння входять дві невідомі величини (параметри подачі рідини в живильної трубі), представимо рівняння (3.31) та (3.39) у безрозмірному вигляді.

З рівняння (3.40) видно, що час розриву перемички є функцією тільки двох змінних: числа Бонда (оскільки початковий радіус перемички теж залежить від числа B_0) та відносного коефіцієнта поверхневого натягу (σ/σ_6).

Перетворимо рівняння (3.31), яке описує тривалість формування зародка та краплі, до безрозмірного вигляду. В цьому рівнянні фігурують дві невідомі величини – параметри напору у живильній трубі (p_0, Q_V). Будемо враховувати, що тиск p_0 порядку капілярного тиску, тобто $p_0 = 2\sigma/r_0$, а об'ємні витрати рідини пов'язані зі швидкістю течії у живильній трубі як $Q_V = \pi r_0^2 \cdot u_0$. Тоді, із врахуванням відносного часу, рівняння (3.31) приймає наступний вигляд:

Як виходить з рівняння (3.39), відносний час формування зародка та краплі є функцією трьох змінних: числа Бонда, числа Фруда та відносного коефіцієнта поверхневого натягу – σ/σ_6 . На рис. 3.5 (а) наведено відносний час розриву перемички залежно від числа Бонда, а на рис. 3.5 (б) – час формування зародка та краплі залежно від число Бонда.

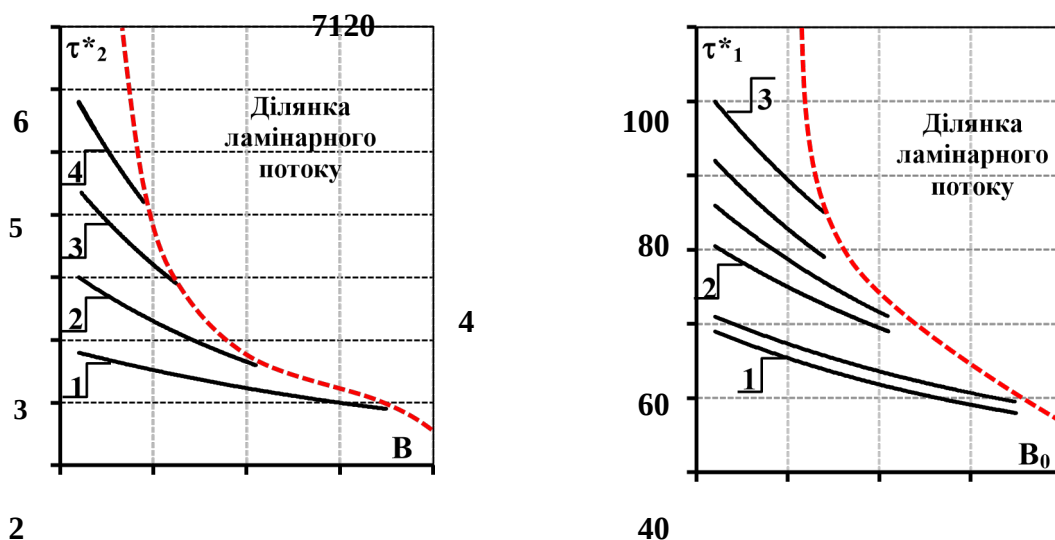


Рис. 3.5. Відносний час розриву перемички (а) та формування зародка та краплі (б): 1 – $\sigma/\sigma_0 = 1$; 2 – $\sigma/\sigma_0 = 2$; 3 – $\sigma/\sigma_0 = 3$; 4 – $\sigma/\sigma_0 = 4$; суцільні лінії – $Fr = 0,01$; пунктирні лінії – $Fr = 0,007$ відповідно

Як виходить з наведених залежностей, вплив відносного коефіцієнта поверхневого натягу ядро-оболонка (σ/σ_0) значно сильніші впливу числа Бонда. Зменшення числа Бонда у 3 рази призводить до збільшення часу відриву краплі на 25,0 %, тоді, як триразове збільшення відповідного коефіцієнта поверхневого натягу збільшує час відриву краплі в 2,5 рази (рис. 3.5 (б)).

Зрозуміло, що зміна параметрів подачі рідини у живильній трубці (числа Фруда) пропорційно змінює час формування зародка та краплі. Так, наприклад, зменшення числа Фруда на 30,0 %, що відповідає зменшенню швидкості течії у живильної трубі на 16,0 %, збільшує тривалість етапу формування зародка і краплі на 16,0 % (рис. 3.5 (б)).

Важливим є той факт, що час формування зародка та краплі набагато більше, ніж час розриву перемички (приблизно у 20 разів). Таким чином, основним фактором, лімітуючим час утворення та відриву краплі, є саме стадія формування зародка, а не час розриву перемички. Це значить, що швидкість роботи пристрою для виробництва капсул за принципом самочинного розпаду визначає продуктивність капіляра по капсулоутворенню. Виконаємо оцінку цих часів для випадку формування краплі з чистої води. Для значень $\rho = 1000 \text{ кг/м}^3$; $\sigma = \sigma_0 = 0,071 \text{ Н/м}$; $r_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ м}$, початковий радіус перемички складає $r_{br0} = 1,37 \times 10^{-3} \text{ м}$, радіус краплі $R = 2,45 \times 10^{-3} \text{ м}$ та, якщо прийняти значення числа $Fr = 0,01$ (швидкість подачі води 1,7 см/с), одержуємо відповідно час формування

зародка та краплі 0,47 с, а час розриву перемички 0,022 с. Ці результати добре узгоджуються з даними, наведеними на рис. 3.1, де чітко видно, що основний час до відриву краплі доводиться на формування зародка та перемички. Для складних рідин та багатокомпонентної екструзії, з використанням конструкції по принципу «труба в трубі», ці величини необхідно визначати експериментально, тому що, коливання значень, можливо, будуть визначатися ступенем складності рідини, а також технологічними факторами, параметрами процесу тощо.

Повертаючись до рис. 3.5 (а), відзначимо вплив поверхневого натягу на час процесу: збільшення різниці у коефіцієнтах поверхневого натягу ядрооболонка ($\sigma - \sigma_0 > 0$) збільшує час розриву перемички, але зменшує час формування зародка краплі. Зрозуміло, що час формування зародка обернено пропорційний швидкості подачі рідини, але, за зрозумілих причин, воно не може бути таким, оскільки погоджено з капілярним режимом течії.

Таким чином, з урахуванням закономірностей гравітації та використання методів системного аналізу розроблено модель капсулоутворення різних за походженням рідин екструзією у середовищі повітря. Визначено кінетику утворення капсульної структури, закономірності одержання кулястих форм з різним діаметром. Одержані закономірності є основою науково-технологічних принципів одержання ЛХСК у середовищі повітря зі стабільними властивостями.

Теоретично показано, що основним фактором, який лімітує процес утворення та відриву краплі, являється стадія формування зародка та безпосередньо краплі. Наявність під час капсулювання ЛХС оболонки на основі розчину AlgNa істотно впливає як на розміри перемички та краплі, так і на час процесів формування краплі й її відриву. При цьому, збільшення відносного коефіцієнта поверхневого натягу в 3 рази збільшує радіус краплі в 1,6 раз, а повний час формування й відриву краплі в 2,5 рази.

Одержані рівняння можуть бути застосовані для експериментальної перевірки запропонованої моделі утворення й відриву краплі рідини, а також під час конструювання пристроїв для одержання капсул й обґрунтування їх потужності по кінцевому продукту.

3.2.2. Теоретичне обґрунтування кінетики капсулоутворення системи

«ЛХС – водний розчин AlgNa» екструзією у середовищі олії дезодорованої

Із аналізу даних теоретичних досліджень капсулоутворення двох рідин, із врахуванням залежностей трьох змінних – числа Бонда, числа Фруда й відносного коефіцієнта поверхневого натягу σ/σ_0 та експериментальних досліджень (табл. 3.1) є очевидним, що процес капсулювання у середовищі повітря має певні процесові (продуктивність пристрою) та технологічні (неможливість одержання широкого розмірного типоряду ЛХСК) можливості, що звужує спектр використання ЛХСК в технології харчової продукції.

Процес капсулювання екструзією у середовищі повітря, який реалізується на самочинному гравітаційному відриві краплі від коаксіального екструдера за принципом «зверху-вниз», і науково-технічний принцип якого базується на рівності (балансі) поверхневого натягу оболонкоутворювача та сили тяжіння, які дозволяють створити зародок краплі й в подальшому безпосередньо саму краплю «ЛХС – оболонкоутворювач», згідно з технологічного та маркетингового аналізу не дозволяють у повній мірі задовільнити вимоги технологічного процесу виготовлення харчової продукції в категорії характеристик «зовнішній вигляд», «розмірні характеристики», «маса капсули» тощо [286].

Із аналізу даних підрозділу 3.2.1 видно, що технологія одержання (формування) капсули екструзією у середовищі повітря складається з трьох етапів: утворення конусоподібного зародку краплі (етап 1), формування сферичної краплі під дією сил гравітації та перемички між краплею й струями рідин у головці екструдера (етап 2), розрив перемички між краплею та зародком наступної краплі (етап 3). Зрозумілим є те, що такий принцип краплеутворення має певні обмеження в частині одержання асортиментного типоряду кінцевої продукції за розмірними характеристиками, що є важливим для даного сегменту харчової продукції.

Аналітично доведено, що саме формування зародка краплі, яке за часом близько у 20 разів перевищує час відриву краплі, є ключовим лімітуючим фактором продуктивності пристроїв для виробництва капсульованої продукції. Саме цьому, примусово прискорити кінетику процесу капсулоутворення у системі «рідка капсула – повітряне середовище» неможливо, оскільки саме перші два етапи повністю контролюються співвідношенням сил поверхневого натягу та тяжіння. Крім того, за такого способу формування капсули діаметр капсули також обмежений за тих же причин.

На підставі теоретичних досліджень нами висунуто робочу гіпотезу, яка полягає в тому, що заміна повітряного прийомного середовища рідким, яке не зміщується з оболонкоутворювачем та за своїми фізичними характеристиками має порівняльно більшу густину (ρ), дозволить, за рахунок використання компенсуючої сили тяжіння виштовхувальної сили Архімеда, покращити керованість кінетикою капсулоутворення, замінити самочинний гравітаційний, практично неконтрольований, відрив краплі у середовищі повітря на керований примусовий [287]. Це дозволить розширити розмірний типоряд ЛХСК і, тим самим, розширити асортимент нової продукції. Робоча гіпотеза базується на результатах дослідження

підрозділу 3.2.1 з передбачень, що зменшення різниці густини капсули та густини зовнішнього середовища (ρ_0) призведе до зникнення перемички між утвореною капсулою та струями рідин екструдера (рис. 3.6), а значить змінить як кінетику капсулоутворення, так і забезпечить реалізацію прагнення капсули надбати сферичної форми, що є обов'язковою

характеристи-
кою якісного кінцевого продукту (рис. 3.7) [288].

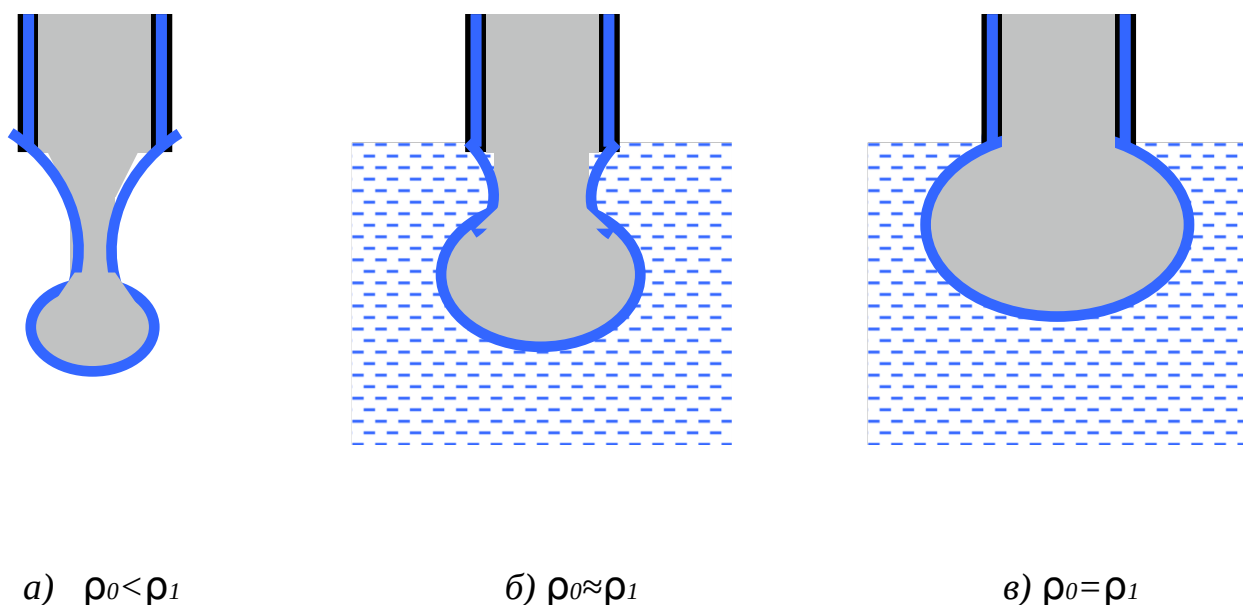
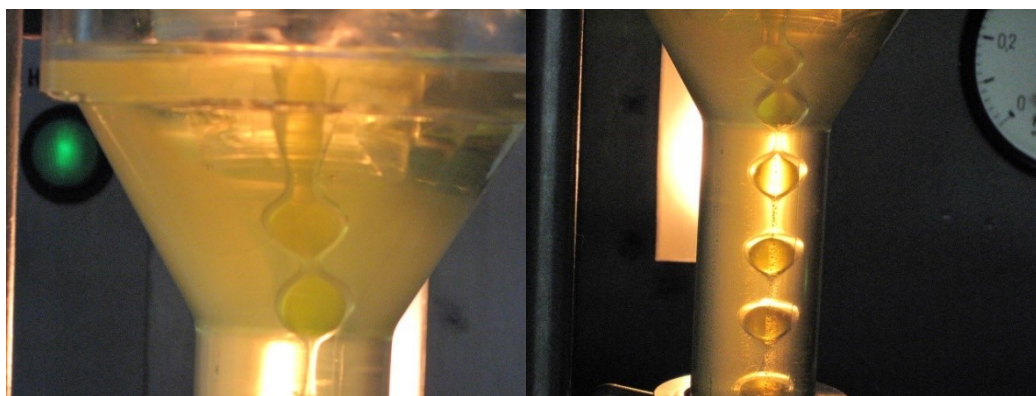


Рис. 3.6. Еволюція форми капсули під час утворення її у повітряному та рідкому середовищі: а – повітряне зовнішнє середовище; б, в – рідке зовнішнє середовище; ρ_0 – різниця густин «капсула – зовнішнє середовище»; ρ_1 – густина капсули



(a)

(б)

Рис. 3.7. Фотомоніторинг відсікання (а) капсули від ламінарного потоку коаксіальних струй рідин «олія в оболонкоутворювачі» та формування потоку квазістабільних ЛХСК (б) у верхньому шарі прийомного середовища «олія»

В ідеальному випадку реалізація умови «флотація» капсули ($\rho_0/\rho_1 = 0$) у прийомному середовищі розмір та швидкість утворення капсули буде контролюватися силою міжфазного натягу (капсула – приймальна рідина), тиском подачі рідини у оболонку капсули та силою внутрішнього тертя. Очевидно, що реалізація таких умов залежить від цілого ряду факторів. У загальному вигляді це дуже складний гідродинамічний процес, в якому потрібно враховувати окрім внутрішніх та зовнішніх течій хімічні реакції, які можуть виникати на границі поділу фаз системи «рідке ядро – рідка оболонка – рідке прийомне середовище». Тому обов'язковою умовою є хімічна інтактність прийомного середовища від рецептурних учасників технологічного процесу, а капсула, яка утворюється у такому прийомному середовищі, повинна мати гарантовану фізичну цілісність форми у квазістабільному термодинамічному нерівноважному стані, що є вимогами підрозділу 3.1.

Виходячи з передбачень та для обґрунтування технологічного процесу одержання ЛХСК й окремих параметрів, які будуть закріплені як керуючі

фактори у реальному технологічному процесі, нами сформульована задача, про побудову та аналіз гідродинамічної моделі, яка б дозволила надати аналітичний опис утворення та зростання до технологічно прогнозованих розмірів квазістабільної капсули «оболонкоутворювач – ЛХС» (у реальному процесі «водний розчин AlgNa + корегуючі добавки – олія та олійні екстракти ліпідів») у прийомному хімічно інтактному середовищі (в реальних умовах – олії) під дією доданого зовнішнього тиску.

Основні допущення, які прийняті для складання моделі:

– система, що досліджується, включає у себе рідку капсулу, яка складається з ядра й тонкої оболонки на основі різнорідних рідин, які не змішуються самочинно, з відсутніми хімічними потенціалами, та зовнішнє (приймне) рідке середовище, яке є хімічно інтактним до оболонкоутворювача (рис. 3.7). Розподіл фаз забезпечено міжфазними поверхневими взаємодіями. Усі фізичні характеристики рідин (густина, поверхневий натяг, в'язкість) не змінюються у процесі формоутворення. У якості оболонкоутворювача використовується водний розчин іонотропного полісахариду AlgNa, або в суміші з корегуючими властивості харчовими добавками. За своєю структурою приймне середовище може бути пошаровим, але робоча гіпотеза розповсюджується лише на один із його шарів (верхній), у якості якого використовуються олії дезодоровані;

– під час переходу квазістабільної капсули із формуючої фази прийомного середовища в інший шар прийомного середовища забезпечується фізична цілісність квазістабільної капсули, а склад другого шару визначається технологічною доцільністю; початковий момент часу на кінці коаксіальної капілярної труби радіусом R_0 сформована капсула з початковим радіусом R_0 та товщиною оболонки δ , капсула повністю занурена у приймальну рідину, а товщина її оболонки не змінюється у часі;

– радіус капсули ЛХСК змінюється під дією зовнішнього тиску, який виникає стовбчиком рідини з постійною висотою h . Хімічні та теплові ефекти не враховуються.

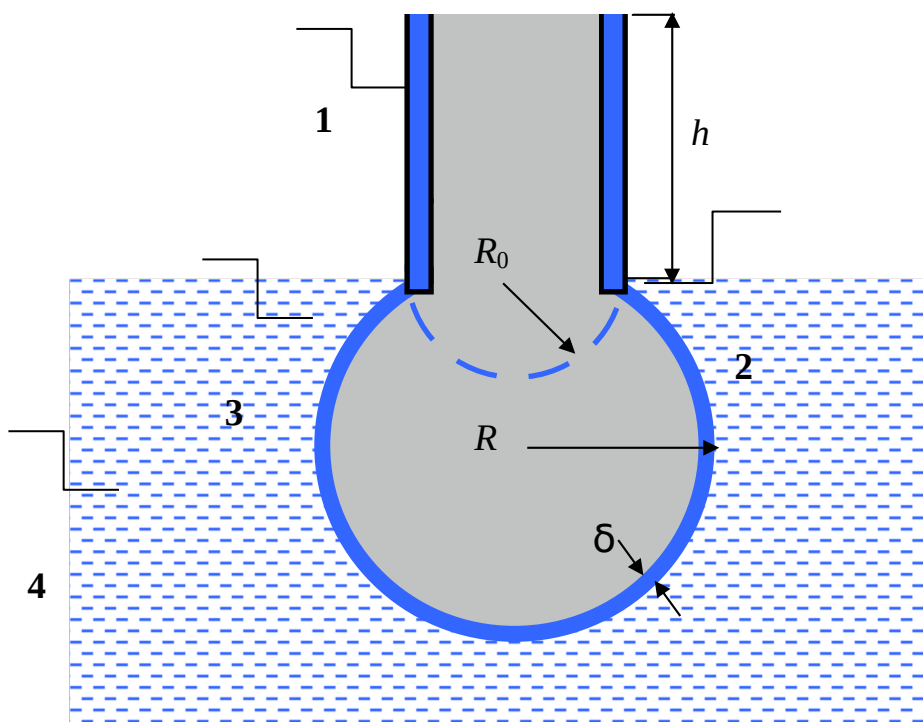


Рис. 3.8. Фізична модель утворення рідинної капсули у середовищі олії дезодорованої: 1 – труба подачі рідини; 2 – ядро капсули; 3 – оболонка капсули; 4 – приймальна рідина; R – зовнішній радіус краплі; R_0 – початковий радіус краплі; h – висота стовбчика рідини у трубі; δ – товщина оболонки капсули

На підставі другого закону Ньютона складаємо рівняння, яке описує зміну радіуса капсули [289]:

$$d\tau(\rho Vv) = F_h + (F_g - F_A) - F_\sigma - F_v, \quad (3.42)$$

де ρ – густина капсули; V – об'єм капсули; v – швидкість зміни радіуса ка-

псули; F_h – сила зовнішнього тиску стовбчика рідини; F_g – сила тяжіння; F_A – сила Архімеда; F_v – сила внутрішнього тертя; $F\beta$ – сила поверхневого натягу; τ – поточний час

Враховуючи, що форма капсули – це усічена сфера, знайдемо її об'єм:

$$V = \frac{2}{3}\pi R^2 \left(R_+ + R^2 - R_0^2 \right). \quad (3.43)$$

Швидкість зміни радіусу капсули дорівнює:

Відповідно у лівій частині рівняння (3.42) після диференціювання, та із врахуванням рівнянь (3.43 та 3.44), одержуємо:

Саме цьому, в ідеальному випадку, якщо виконується умова «плавання» капсули ($\rho_0 = 0$), швидкість роста капсули буде меншою, чим за умови позитивного значення відносної густини ($\rho_0/\rho_1 > 0$).

З іншої сторони, за виконання умови $\rho_0 > 0$ капсула рано чи пізно відірветься від живильної труби чи розірветься під дією надлишкового тиску, який створюється зовнішнім стовбчиком рідини висотою h .

За негативного значення $\rho_0 < 0$ (сила Архімеда більша сили тяжіння) пришвидшення росту капсули буде негативним. Це значить, що у даному випадку швидкість роста капсули зменшується й рано чи пізно стає негативною, що призведе до виштовхування рідини з капсули назад до живильної труби.

Максимальний радіус капсули, який може бути досягнений за даних умов, визначається з умови рівноваги усіх сил рівняння (3.59):

Рівняння (3.62) не має аналітичного рішення у загальному вигляді. Однак,

за умови $\Delta\rho/\rho = 0$ рівняння зводиться до квадратичного рівняння:

З даного рівняння виходить, що, в ідеальному випадку реалізації умови плавання капсули у прийомній рідині ($\rho_0/\rho_1 = 0$) максимальний радіус капсули ($y_{\max} = R_{\max}/L_{cap}$) може бути скільки завгодно великим. Очевидно, що умову ($\rho_0/\rho_1 = 0$) практично неможливо реалізувати на практиці, враховуючи хімічний склад речовини оболонки, ядра капсули та прийомного середовища, оскільки в першу чергу необхідно забезпечити розподіл поверхонь по міжфазній взаємодії.

Величина y_{\max} залежить фактично тільки від зовнішнього гідростатичного тиску ($h_L = h / L_{cap}$), оскільки межі зміни інших параметрів, які входять до рівняння (3.63), обмежені за фізичних причин (як число Бонда та число капілярності) або за технологічними вимогами (співвідношення міжфазових натягів $\Delta\sigma_\delta/\Delta\sigma_R$) й товщина капсули δ/L_{cap}).

Особливістю утворення капсули у середовищі «рідина» за малої різниці густин ($\rho_0/\rho_1 \ll 1$), тобто тоді, коли масова частка оболонки в капсулі мінімальна, а наповнення капсули внутрішнім жировим умістом навпаки є максимальним, що є технологічним задумом процесу капсулювання, є умова, що зовнішній тиск повинен бути більшим деякого мінімального значення, яке забезпечує позитивне прискорення роста капсули у початковий момент часу.

Враховуючи, що у початковий момент часу $y(0) = 0$, одержуємо умову, за якої пришвидшення (права частина рівняння 3.59) буде позитивним:

Рівняння (3.62) надає мінімальне значення гідростатичного напору стовбчика рідини у живильній трубці, оскільки $p = \rho g h_L L_{cap}$.

На рис. 3.9 наведені чисельні рішення рівняння (3.62) для максимального радіуса капсули залежно від основних параметрів задачі, що розглядається.

Рисунок 3.9 (а) відображає вплив на максимальний радіус капсули числа Бонда, який, в першу чергу, залежить від початкового розміру капсули ($B_0 = \rho g R_0^2 / \Delta \sigma_R$).

Рисунок 3.9 (б) ілюструє залежність величини R_{max} від коефіцієнтів поверхневого натягу на границі «ядро капсули – оболонка ($\Delta \sigma_\delta$)» та на границі «оболонка капсули – зовнішня приймальна рідина ($\Delta \sigma_R$)».

Очевидно, що найбільший вплив на максимальний розмір капсули надає відносна різниця густин. За $\rho_0 / \rho_1 \rightarrow 1$ максимальний розмір капсули наближається до розміру в умовах, коли сила Архімеда прагне до 0, тобто у

Слід відмітити, що основні фізичні характеристики, які входять у рівняння (3.62) визначаються технологічними вимогами до кінцевого продукту, який капсулюється. Єдиним параметром, який може апаратно регулюватися у даному процесі є тиск подачі рідини (висота гідростатичного стовпчика h). Нижньою межею зміни цього параметру являється мінімальна висота гідростатичного стовпчика, яка забезпечує початок росту капсули (3.64). Верхньою межею являється максимальний тиск стовпчика, який може бути ще компенсований силами поверхневого натягу. Цей максимальний тиск $h_{Lmax}(y_{max})$ також визначається рівнянням (3.62):

Нижче наведено графіки, які побудовані на підставі рівняння (3.65), що ілюструють вплив максимального тиску гідростатичного стовпчика рідини на величину максимального радіуса капсули.

Як показують наведені результати, зі збільшенням гідростатичного тиску максимальний розмір капсули зменшується, але незначно. Нижня границя гідростатичного тиску відповідає мінімальному тиску, який забезпечує початок росту капсули (3.62).

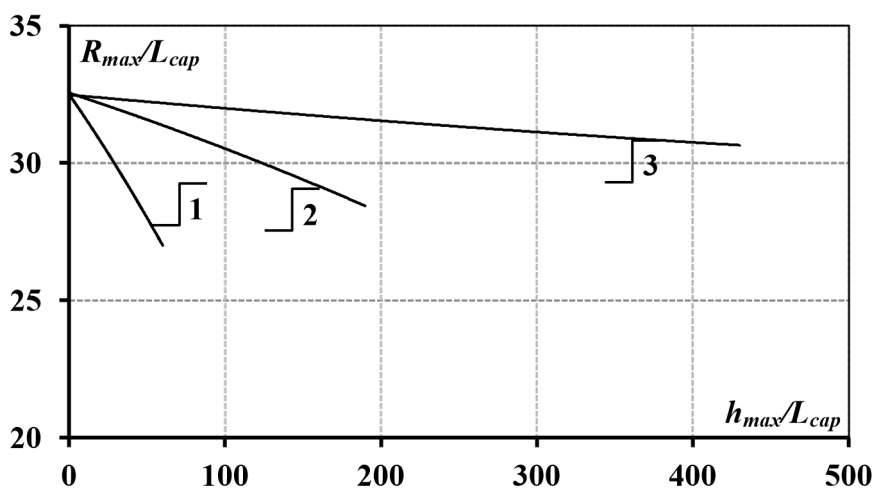


Рис. 3.10. Вплив гідростатичного тиску та числа Бонда на величину максимального радіуса капсули: 1 – $B_0 = 2$; 2 – $B_0 = 1$; 3 – $B_0 = 0,1$ ($\Delta\sigma_\delta / \Delta\sigma_R = 0,75$; $\Delta\rho / \rho = 0,01$; $\delta_L = 0,07$; $C_p = 0,03$)

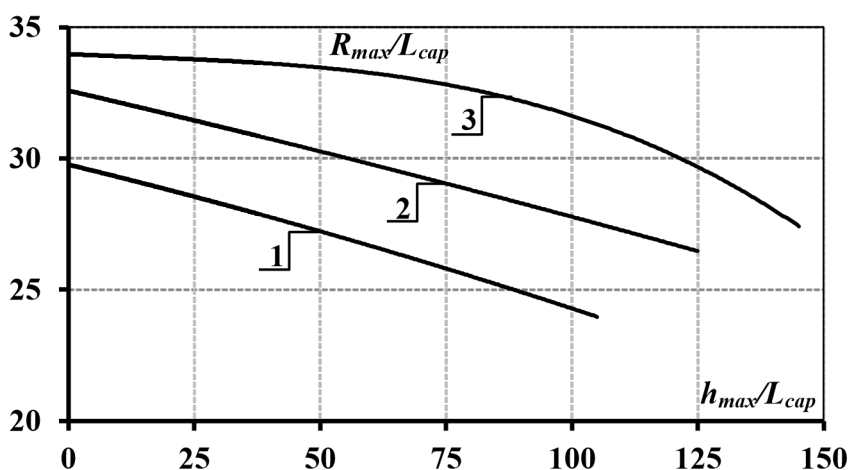


Рис. 3.11. Вплив гідростатичного тиску та відносного поверхневого натягу на величину максимального радіуса капсули: 1 – $\Delta\sigma_\delta / \Delta\sigma_R = 0,5$; 2 – $\Delta\sigma_\delta / \Delta\sigma_R = 0,75$; 3 – $\Delta\sigma_\delta / \Delta\sigma_R = 1$ ($B_0 = 1$, $\Delta\rho / \rho = 0,01$; $\delta_L = 0,07$; $C_p = 0,03$)

З рис. 3.10 видно, що зі збільшенням початкового радіусу капсули (числа Бонда) діапазон допустимих тисків подачі рідини значно зменшується. Це пояснюється тим, що за великої початкової маси капсули потрібно зменшити гідростатичний тиск, щоб капсула зберігала свою цілісність. З практичної точки зору, співвідношення діаметрів випускного отвору (3) та жикльору (10) (рис.

2.7) для забезпечення сталого технологічного процесу повинно бути обґрунтованим.

Зміна співвідношення між коефіцієнтами поверхневого натягу ($\Delta\sigma_\delta/\Delta\sigma_R$) на границі «оболонка капсули – приймальна рідина» та «ядро капсули – оболонка» не значно впливає як на діапазон допустимих гідростатичних тисків, так і на величину максимального радіуса капсули (рис. 3.11).

Слід відмітити, що проведені розрахунки показують, що зміна товщини оболонки (δ_L) чи числа капілярності (C_p) практично не впливають на максимальний радіус капсули.

На рис. 3.12 наведено результати моделювання кінетики процесу роста капсули, яка описується диференціальним рівнянням (3.59). Це рівняння із врахуванням початкових умов (3.59) вирішувалося чисельно у прикладному пакеті Mathcad. Результати моделювання показали, що наглядним явищем є три типи кінетичних залежностей, незалежно від зміни усіх параметрів дослідного процесу.

За малих гідростатичних тисків через деякий час радіус капсули може зменшуватися (крива 1, рис. 3.12). Це пов'язано з тим, що спочатку капсула зростає по інерції, спричиненою початковою швидкістю течії рідини у живильній трубі, але капілярні сили зростають швидше – й зовнішнього постійного тиску не достатньо для подолання капілярних сил та сили Архімеда.

Другий тип кінетичних кривих реалізується у випадку, коли зовнішній тиск підібрано так, що радіус капсули досягає свого максимального значення у момент, коли швидкість росту становиться нульовим (крива 2, рис. 3.12). В цьому випадку, капсула нескінченно довго знаходиться у стані рівноваги. Такий зовнішній гідростатичний тиск слід віднести до оптимального.

Третій тип кінетичних кривих виникає у випадку, коли зовнішній тиск більший оптимального ($h > h_{opt}$). В цьому випадку, швидкість росту капсули більший, чим у перших двох випадках, однак рано чи пізно капсула

розривається під дією зовнішнього тиску (пунктирна лінія на кривих 3). При цьому максимальний радіус капсули зі збільшенням гідростатичного тиску зменшується.

На рис. 3.13 наведено початковий участок росту капсули залежно від початкового радіусу капсули. Висоту гідростатичного стовпчика при цьому обрану як оптимальну, відповідно до вищезазначених передумов. Як видно з наведених залежностей, у даному випадку початковий радіус не впливає на швидкість її росту вже через 0,02 с після початку процесу.

Таким чином, робочий тиск подачі рідини, що капсулюється, повинен бути оптимальним чи більшим, тобто раціональним для даних параметрів технологічного процесу, у тому числі і фізичних (органолептичних) характеристик кінцевого продукту. Величину цього тиску можна розрахувати по рівнянню

(3.64) для заданого кінцевого радіусу капсули $R_2 = y_{\max} \cdot L_{cap}$.

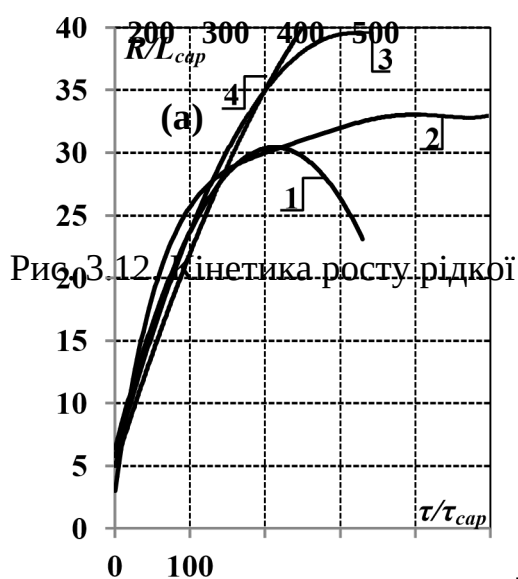


Рис. 3.12 Кінетика росту рідкої



Рис. 3.13 Початковий участок кінет-

Таким чином, розроблено модель формоутворення капсульованої рідини у газовому середовищі, яка дозволяє розрахувати початковий радіус перемички між зародком та краплею, радіус краплі, тривалість формування зародка та часу розриву перемички, що є необхідною для розробки нової технології. Теоретично показано, що основним фактором, який лімітує процес утворення та відриву краплі,

являється саме стадія формування зародка та безпосередньо краплі. Час формування зародка та краплі набагато більший (приблизно в 20 разів), ніж час розриву перемички. Показано, що наявність у капсульованих рідин оболонки (збільшення відносного коефіцієнта поверхневого натягу ядро-оболонка) істотно впливає як на розміри перемички та краплі, так і на час процесів формування краплі й її відриву. При цьому, збільшення відносного коефіцієнта поверхневого натягу в 3 рази збільшує радіус краплі в 1,6 раз, а повний час формування й відриву краплі в 2,5 рази.

Теоретично доведено, що за умов формування капсул у газовому середовищі продуктивність процесу обмежена, як і діаметр капсул внаслідок визначальної дії на процес формоутворення сили тяжіння. Запропоновано вирішити проблему керованої кінетики формування капсули шляхом заміни газового прийомного середовища на рідинне, що дозволить скомпенсувати силу тяжіння силою Архімеда. Одержано диференціальне рівняння, яке описує кінетику росту сферичної рідкої капсули у рідкому середовищі під дією доданого зовнішнього тиску, із врахуванням впливу міжфазного поверхневого натягу, розмірів ядра та оболонки, величину внутрішнього тертя. Показано, що під час росту капсули у рідкому середовищі максимальний радіус капсули значно залежить від значень відносної густини ρ_0 / ρ_1 (відносної різниці густин капсули та зовнішнього середовища) та незначно змінюється від інших параметрів процесу: числа Бонда (Bo), числа капілярності (C_p), відносного поверхневого натягу ($\sigma_\delta / \Delta\sigma_R$), товщини оболонки капсули тощо. При цьому, швидкість росту капсули тим більша, чим більше значення відносної густини системи. З практичної точки зору це значить, що чим більше наповненість капсули інкапсулянтном, тим більше зростає складність керованістю процесом і знижується продуктивність пристрою за виходом кінцевого продукту. Одержане рівняння для розрахунку оптимального зовнішнього тиску залежно від кінцевого радіуса капсули. Доведено, що максимальний радіус капсули

можна регулювати підбором зовнішнього гідростатичного тиску за інших заданих параметрів процесу.

Аналізом результатів моделювання процесу формування капсули доведено наявність трьох типів кінетичних залежностей незалежно від зміни параметрів процесу. Якщо зовнішній тиск менший оптимального, то через деякий час радіус капсули починає зменшуватися. Якщо зовнішній тиск дорівнює оптимальному, то квазістабільна капсула нескінченно довго може знаходитися у стані рівноваги. Якщо зовнішній тиск більший оптимального, то капсула розривається у момент, коли зовнішній тиск перевищує пружність капсули. Показано, що за оптимального зовнішнього тиску швидкість роста капсули не залежить від початкового радіуса капсули.

3.3 Розробка та аналітичне дослідження моделі одержання термодинамічно стабільних ЛХСК

Теоретичне обґрунтування формоутворення дає підстави для одержання кулеподібних квазістабільних фізичних форм з заданими розмірними характеристиками за умов використання в якості формуючого середовища повітря або олії дезодорованої.

Практична значимість такого теоретичного дослідження для харчової промисловості буде значима лише за умови структурування квазістабільної текучої системи оболонкоутворювача з виникненням термодинамічно стабільної капсули з органолептичними показниками, що забезпечують її стабільність у технологічному потоці.

Під час використання у якості оболонкоутворювача розчину AlgNa доцільним є використання принципів структурування з утворенням «хімічного» гелю Alg_2Ca .

3.3.1 Визначення закономірностей одержання ЛХСК, сформованих у середовищі повітря. Розробка моделі технологічного процесу виробництва

Одержання капсульованої продукції з внутрішнім жировим умістом відноситься до складних комплексних задач. Вони витікають із об'єктивних фізичних законів, врахування яких покладено у формування фізичного тіла та форми капсули (підрозділ 3.2). Одночасно враховуються хімічні закони на етапі формування гідрогелевої оболонки, що реалізовано на принципах виникнення «хімічного гелю» за рахунок виникнення поліелектролітного комплексу іонотропного полісахариду. Вирішення цих задач повинно бути реалізовано зі врахуванням вимог до товарознавчо-технологічних, функціонально-технологічних, мікробіологічних, органолептичних показників тощо.

Технологічно спрогнозовано, що сформована у середовищах повітря або олії дезодорованої квазістабільна капсула потрапляє у транспортно-приймне середовище водного розчину Са. Перехід капсули із квазістабільного в термодинамічний стабільний стан проходить у прийомному транспортному середовищі пристрою за рахунок реалізації хімічний потенціалів [7]. Завдяки хімічній взаємодії $AlgNa$, який є складовою частиною розчину оболонок квазістабільних капсул, з іонами бівалентного металу кальцію, який є складовою частиною прийомного середовища, утворюється плівкоподібна фаза капсули – Alg_2Ca за схемою (3.66):



Спрогнозована нами модель розвитку утворення термодинамічної стабільної капсули наведено на рис. 3.14. Оцінюючи миттєві стани системи на рис. 3.14, можна констатувати, що під час потрапляння квазістабільної капсули у водний розчин $CaCl_2$ виникають декілька зон (рис. 3.14 а),

розподілення яких по-із прийомного середовища в тов'язано з закономірностями масопереносу Ca

щю стінки. Період існування стану (а) буде залежати від багатьох факторів, але час (τ) переходу у стан (б) є величиною, яка підлягає параметруванню.

Аналіз перетворень згідно гіпотези та розвиток системи до рівня (б) проходить у товщі оболонки шарів зони II, III в миттєвий час контакту з розчино

Ca . Це можливо лише за повного занурення капсули.

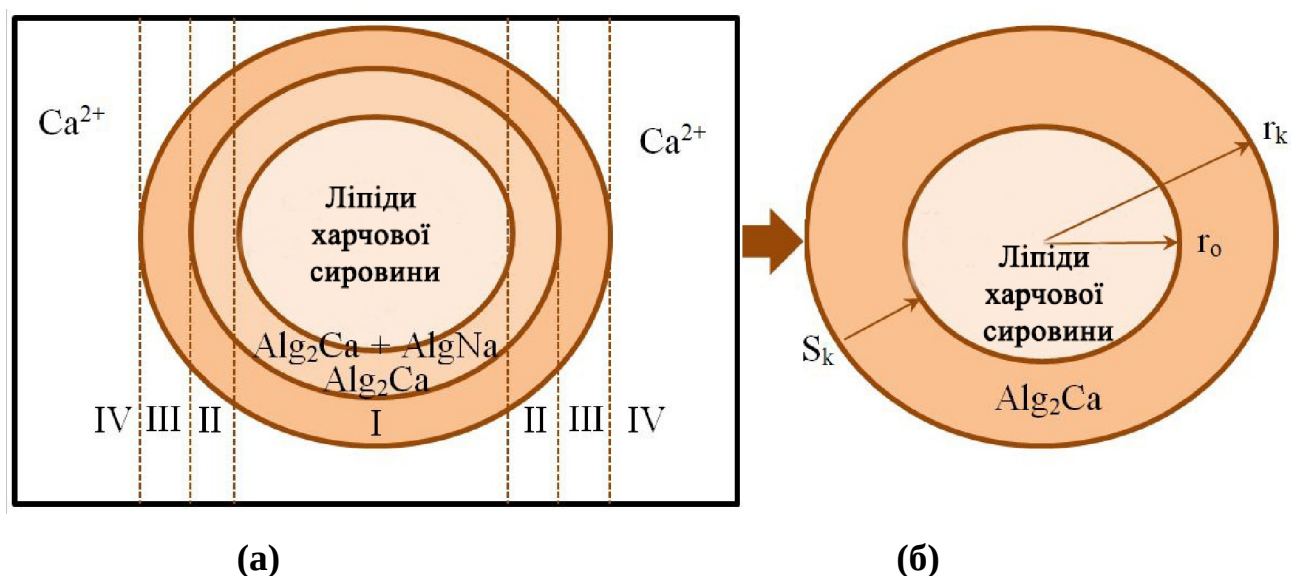


Рис. 3.14. Модель розвитку утворення термодинамічної стабільної капсули з внутрішнім жировим умістом: а – перша (миттєва) стадія (I – ЛХС; II – водний розчин AlgNa; III – гель Alg₂Ca; IV – прийомне середовище з Ca²⁺), б – утворення капсули з радіусом r_k і поверхнею S_k

У початковий період у стінці капсули виникає декілька зон по відношенню до прийомного середовища (зона IV) та інкапсулянту (зона I).

Розглядаючи межі зон III та IV зрозуміло, що гель Alg₂Ca, який миттєво утворюється під час контакту квазістабільної капсули з прийомним

середовищем, не може дифундувати в зону IV. Це можна пояснити тим, що ця речовина представляє собою гідрофобний полімер з високою молекулярною масою (> 1000 кДа), який має низьку спорідненість з водою, а зона IV є водним розчином. Низька розчинність солі Alg_2Ca не дає можливість їй дисоціювати на іон Ca^{2+} у воді, тому дифузія Alg_2Ca в бік водіонів за умови збитку концентрації Ca^{2+} в зоні IV завжди неможлива, а саме зони IV, неможлива. Концентрація Ca^{2+} в зоні III, що є причиною виникнення та існує більше концентрації Ca

вання Alg_2Ca у стабільному стані. Неможлива також дифузія Alg_2Ca всередину кулі у напрямку зон II та I, оскільки всередині кулі буде існувати водне середовище у вигляді суміші солей Alg_2Ca та AlgNa . Виходячи з умови, що D_{AlgAc}

$D_{\text{Alg}_2\text{Ca}}$, можлива лише дифузія AlgNa із зон I та II. Але низька спорідненість Alg_2Ca з водою унеможливує цю дифузію.

Умова повного занурення квазістабільної капсули в прийомне середовище водного розчину CaCl_2 , щоб досягти стану (б), є технологічно обов'язковою, але, як показують експериментальні дослідження, є неможливою без спеціальних технічних рішень, тому що вступає в протиріччя з основними фізичними законами, оскільки $\rho_{\text{розчину}} < \rho_{\text{капсули}}$ та без додаткових

технологічних рішень об'єктивно не може бути виконаною. Така нерівність виходить із фізичних характеристик складової капсули олії, наприклад соняшникової, для якої $\rho = 920$ кг/м³, що є меншим за густину прийомного середовища ($\rho = 1000$ кг/м³). За цих умов капсула буде характеризуватися вираженою фло-

тацією (рис. 3.15) та наявністю хімічно пасивної зони $S_{\text{поверхні}}$. Єдиною можливістю через поверхню капсули (S_k) є навою умовою масообміну іонів (рів. 3.66) з Ca

дання капсулі циркумвісового обертання в рідині зі швидкістю (ω), що забезпечить контрольований масообмін через поверхню.

Оскільки активною поверхнею масообміну буде поверхня $S_{\text{занурення}}$, а поверхня $S_{\text{поверхні}}$ буде об'єктивно контактувати з повітрям, то фактично питома поверхня контакту за перебування капсули у прийомному середовищі буде визначатися наступним виразом:

$$(3.67) \quad S_{\text{обміну капсули}} = \frac{S_k - S_{\text{поверхні}}}{60} \times \omega,$$

де S_k – поверхня капсули; $S_{\text{поверхні}}$ – частина поверхні капсули, яка контактує у прийомному середовищі; ω – частота обертання капсули у прийомному середовищі.

Швидкість обертання капсули повинна перевищувати швидкість стікання розчину AlgNa по каналам Плато в межах $r_k - r_o$, де r_k – радіус сфери капсули, а r_o – радіус сфери капсули ЛХС у середині капсули. Із врахуванням рівняння, що швидкість перетворення AlgNa в Alg₂Ca можна описати наступним виразом:

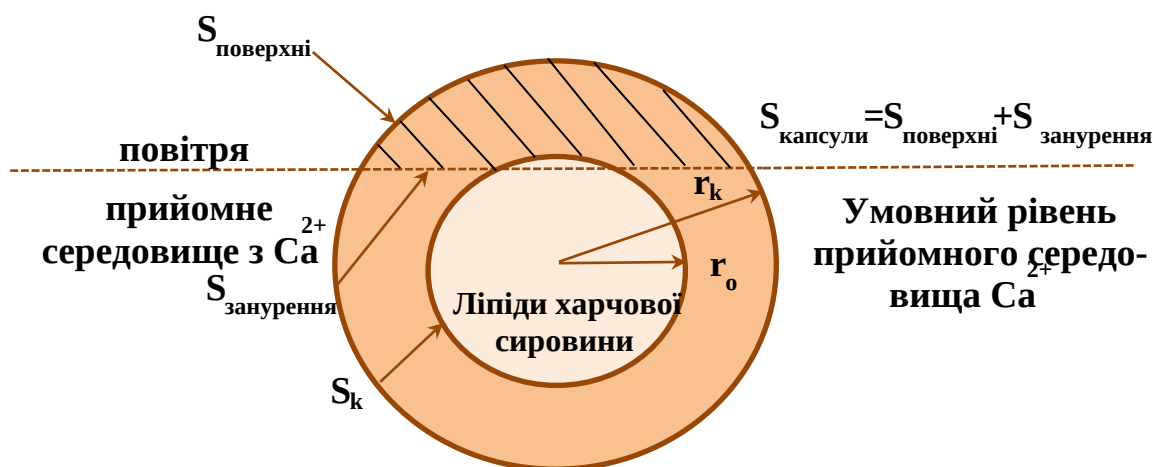


Рис. 3.15. Умовна модель розподілу поверхні капсули (S_k) під час їх пот-
2+ раплення у прийомне середовище S_a

Звідси час формування капсульованого продукту з заданими властивос-
тями, які визначаються співвідношенням: $\Delta l g \Delta l g^{2C} - c$ буде:

$$\tau = C C c_{2+} \times D \times \Delta X_1 \times S_{\text{занурення}}^{60 \times \Delta X} \times \omega^2 \times k(v_k - v_0) \times C_{AAA-},$$

(3.76) Зазначимо, що $\Delta X_1 = D^{dC_{Alg-}}$; $\Delta X_2 = dC^{Alg Ca_2}$, тоді, із врахуванням, що ек-

струзійна головка має фіксовані за співвідношенням радіусів канали екструзії
оболонкоутворювача (r_k) та ЛХС (r_o) та об'єм сфери розраховується за

формулою $V = 3/4 \pi r^2$, вираз набуває наступного вигляду:

$$\tau = 4 C C c_{2+} \times D \times \Delta X_1 \times S_{\text{занурення}}^{180 \times \Delta X} \times \omega^2 \times (b_k - b_0) \times C_{AAA-}.$$

(3.77)

Це рівняння описує закономірності формування термодинамічної
стабільної із квазістабільної капсули у часі (τ) та виявляє значущі чинники, які
є складовими рівняння. Використання одержаних результатів, а саме
встановлення залежностей часу формування (рів. 3.77) термодинамічної
стабільної капсули «ЛХС – Alg_2Ca » від величин, які можуть бути закладені як
параметри технологічного процесу (концентрація $AlgNa$ ($C_{\Delta l g A c}$) та іонів
кальцію ($C_{Ca^{2+}}$), розмірні характеристики капсули (r_k), масові співвідношення
оболонкоутворювача та жирового умісту (r_o), конструктивні особливості
пристрою, що забезпечують обертання капсули навколо своєї осі (ω)),
дозволяє одержати стабільний керований технологічний процес. Саме за
виконання цих умов, на підставі аналізу розробленої моделі може бути
розроблена технологічна схема реального технологічного процесу. Її
виконання забезпечить одержання ЛХСК зі сталим прогнозованим рівнем
якості [292].

Продуктивність пристрою (за витратами інкапсулянта) та розмірні характеристики ЛХСК будуть залежати від частоти відриву краплі-дози та фізичних розмірних характеристик.

Нами визначено ці залежності для водних розчинів AlgNa за концентрації C_{AlgNa} – 0,8 %, 1,0 % та 1,5 % в режимах моделювання капсулоутворення та під час наповнення оболонкоутворювача на 10...80 об.% олією.

Концентрації оболонкоутворювача $C_{AlgNa} = 0,8...1,5$ % обрані за умов нижньої критичної концентрації AlgNa за здатністю утворювати гідрогелі по об'єму розчинника (гель-точка – 0,5 %), та верхньої критичної концентрації – за значного «ускладнення» рідини оболонкоутворювача, що призводить до неконтрольованого розпаду рідини з утворенням полідисперсних систем, описаних [293].

У табл. 3.1 наведені основні характеристики краплеутворення для технологічних ситуацій, що вивчалися. Для концентрації AlgNa $C_{AlgNa} = 0,8$ % збільшення діаметра сопла екструдера з $d = 0,4$ до $d = 4,0 \times 10^{-3}$ м призводить до зростання частоти відриву краплі у 2,2 рази, при цьому діаметр краплі зростає у 2,4 рази. Характерним є те, що приріст діаметру краплі по відношенню до діаметру сопла екструдера характерні тільки для діаметрів $d = 0,4 \times 10^{-3}$ м ($0,46 \pm 0,01$) та $d = 0,6 \times 10^{-3}$ м ($0,68 \pm 0,01$), що, вірогідно, обумовлено вираженими діями сил поверхневого натягу рідини. Подальше зростання діаметру призводить до відносного зниження діаметру краплі, що підтверджує теоретичний аналіз, наведений вище. Це свідчить про те, що діаметр капсули не може бути безкінечно збільшений тільки за рахунок зростання діаметру сопла.

Характерним є інтенсивне зростання величини похибки експерименту, що свідчить про зростання різнодисперсності зі збільшенням діаметру сопла. Це є опосередкованим фактом погіршення керованості технологічним

процесом та погіршення якості кінцевого продукту. Очевидним є врахування цих даних під час обґрунтування конструктивних властивостей пристроїв для одержання ЛХСК.

Ця закономірність підтверджується і для експериментальних концентрацій AlgNa $C_{AlgNa} = 1,0$ та $1,5$ % відповідно. Встановлено, що підвищення концентрації оболонкоутворювача розширює діапазон конструкторських діаметрів екструдера практично у 2 рази (до $d = 8,0 \times 10^{-3}$ м), але діаметр краплі AlgNa зростає лише в 1,3 рази – до $d = 1,4 \times 10^{-3}$ м. Для таких діаметрів сопла екструдера і діаметра краплі відхилення за стандартизованими керованими розмірами складає до $\pm 28,6$ %, що не є раціональним для організації технологічного процесу.

З наведених даних є очевидним, що продуктивність машини може бути керована у більшій мірі капілярним тиском, у результаті чого буде зростати частота відриву, оскільки можливість регулювання розмірами капсули є більш вузькою та обмеженою. Одночасно, моніторинг процесу краплеутворення свідчить, що вже починаючи з діаметру зовнішнього сопла $d = 0,4 \times 10^{-3}$ м та до діаметр $d = 4,0 \times 10^{-3}$ м є технічна можливість для наповнення рідиною оболонкоутворювача гідрофобним інкапсулянтном. Встановлено, що за діаметрів $1,0 \times 10^{-3} < d < 3,0 \times 10^{-3}$ м внутрішньої співвісної труби екструдера відбувається стійкий технологічний процес краплеутворення для оболонкоутворювача, але технічного рішення коаксіальної екструзії двох рідин нами не знайдено із-за неможливості сконструювати головку за принципом «труба в трубі». Така технічна можливість виникає з діаметру $d = 4,0 \times 10^{-3}$ м. Така система забезпечує одержання квазістабільних капсул з наповненням $10,0 \dots 80,0$ об.% та розмірними характеристиками $d = 4,3 \dots 6,2 \times 10^{-3}$ м для в'язкості AlgNa $\eta = 0,12 \dots 0,2$ Па \times с, що відповідає концентрації $C_{AlgNa} = 0,8 \dots 1,0$ %. В межах цих концентрацій вдається одержати стабільний керований процес з капсулами різного наповнення, а, відповідно, і товщиною

оболонки. За таких широких діапазонів наповнення капсули її проникність для речовин ззовні може бути суттєво скорегована, тому інкапсулянт може за одного складу суттєво змінювати свій вплив на гомеостаз.

Використання водних розчинів AlgNa з концентрацією $C_{AlgNa} = > 1,5 \%$ не є доцільним, оскільки суттєво знижується керованість технологічним процесом. Слід підкреслити, що зростання частки інкапсулянту гальмує інтенсивність відриву капсул від ламінарного потоку рідин, що, вірогідно, продиктовано зниженням питомої маси краплі за рахунок $\rho_o < \rho_{AlgNa}$, а також об'єктивним зростанням вільної енергії поверхонь та виникненням міжфазного адсорбційного шару на межі поділу «водний розчин AlgNa – ЛХС».

Нижченаведені дослідження свідчать, що технологічний принцип є дуже ефективним для одержання ЛХСК з розмірами капсул $d = 4,0 \dots 6,0 \times 10^{-3}$ м та має обмеження за продуктивністю пристроїв із-за необхідності забезпечення самочинного керованого розпаду рідин.

Вірогідно, для збільшення діаметрів ЛХСК є необхідним реалізувати нові технологічні принципи.

Проведене аналітичне моделювання стало підґрунтям для створення фізичних моделей та пристроїв для одержання ЛХСК у середовищі повітря та олії дезодорованої (рис. 2.5...2.7).

Таблиця 3.1

Основні характеристики краплеутворення під час самочинного витікання струї водного розчину AlgNa

Характеристика розчину AlgNa	Діаметр сопла, $\times 10^{-3}$ м	Частота відриву краплі, $1/60$ с ⁻¹	Діаметр краплі, $\times 10^{-3}$ м	Діаметр капсули / частота відриву з наповненням олії, %		
				10	40	80
C = 0,8 %; $\eta = 0,12$ Па\timesс за⁻¹ $\gamma = 100$ с	0,4	82 \pm 2	0,46 \pm 0,01	-	-	-
	0,6	98 \pm 4	0,68 \pm 0,01	-	-	-
	1,0	112 \pm 4	1,0 \pm 0,15	-	-	-
	1,2	116 \pm 8	1,1 \pm 0,16	-	-	-
	2,0	120 \pm 8	1,1 \pm 0,2	-	-	-
	4,0	180 \pm 12	3,8 \pm 0,2	4,3 / 118	4,7 / 106	5,0 / 90
	6,0	не визначається		4,3 / 120	4,6 / 112	4,8 / 110
	8,0	не визначається				
C = 1,0 %; $\eta = 0,2$ Па\timesс за⁻¹ $\gamma = 100$ с	0,4	42 \pm 1	0,48 \pm 0,01	-	-	-
	0,6	76 \pm 2	0,7 \pm 0,02	-	-	-
	1,0	92 \pm 2	1,4 \pm 0,2	-	-	-
	1,2	102 \pm 4	1,7 \pm 0,1	-	-	-
	2,0	106 \pm 4	1,7 \pm 0,2	-	-	-
C = 1,5 %; $\eta = 0,43$ Па\timesс за⁻¹ $\gamma = 100$ с	0,4	-	-	-	-	-
	0,6	-	-	-	-	-
	4,0	53 \pm 10	1,3 \pm 0,2	4,3 / 50	4,8 / 48	-
	6,0	58 \pm 12	1,3 \pm 0,4	4,3 / 50	4,4 / 40	-
	8,0	64 \pm 16	1,4 \pm 0,4	4,3 / 51	-	-

В основі одержання ЛХСК лежить співвісна вертикальна екструзія за принципом «труба в трубі», де по зовнішній трубі подається водний розчин AlgNa, а по внутрішній – олія, жири або суміші, екстракти на основі ліпідів. Розроблено спосіб капсулоутворення гідрофобних речовин та запатентовано технічні рішення одержання капсул з внутрішнім гідрофобним умістом [107, 267].

Визначено, що для забезпечення стабільного технологічного процесу одержання ЛХСК важливим є організація ламінарних потоків оболонкоутворювача та ЛХС по продуктопроводам головки екструдера (рис. 2.8, рис. 2,9). Також, необхідним є забезпечення фізичного утворення квазістабільної капсули під час її відриву від головки з рівномірним та симетричним відносно центру капсули розподіленням ліпідного умісту та оболонкоутворювача. Забезпечення формування фізично правильної форми та рівномірного розподілення оболонкоутворювача по поверхні інкапсулянту є складною технологічною й конструктивною задачею в силу різної густини (ρ , кг/м³) оболонкоутворювача та внутрішнього умісту. Це є причиною виникнення дефектів квазістабільної краплікапсули, які проявляються в утовщенні нижньої перемички оболонкоутворювача з одночасною втратою товщини у верхній та бокових її частинах. Виникнення фізичної диспропорції капсули призводить до ускладнення технологічного процесу: зниження якості готової продукції.

Ліквідація виявлених фізичних диспропорцій під час формоутворення краплі-капсули досягається шляхом використання спеціально сконструйованої головки з контрольованою рухомою внутрішньою трубою продуктопроводу (рис. 2.6, рис. 2.7). Це дозволяє контролювати та регулювати товщину горизонтальних стінок капсули. Одночасно важливо було відзначити діаметри сопел головки екструзії, тому що тільки відрив краплі близько до площини отвору забезпечує контрольовані фізичні характеристики капсули. Самочинний розпад струїв у середовищі «повітря» призводить до виникнення

некерованої полідисперсної системи зі спонтанним набором розмірних характеристик. На підставі узагальнення теоретичних та експериментальних досліджень встановлено раціональні параметри одержання ЛХСК екструзією у середовищі повітря (табл. 3.2) та розроблено технологічну модель їх виробництва (3.16).

Таблиця

3.2 Раціональні параметри одержання ЛХСК екструзією у середовищі повітря

Найменування параметра	Одиниця вимірювання	Граничні значення
Концентрація AlgNa у формуючому розчині оболонки капсули	%	0,8...1,5
Концентрація CaCl ₂ у прийомному середовищі	%	1,0...1,2
Масове співвідношення оболонкоутворювача та внутрішнього умісту капсули	мас.%/мас.%	75 : 25
Розмірні характеристики капсули	$\times 10^{-3}$ м	4,3...7,6
Час формування оболонки капсули	с	Згідно форм. 3.76

Таблиця 3.3

Структура технологічної системи та мета її функціонування

Позначення підсистеми	Найменування підсистеми	Мета функціонування підсистеми
A	Утворення готового продукту	Одержання продукту у вигляді капсул із заданими властивостями та хімічним складом
B	Одержання напівфабрикату ЛХСК	Одержання шляхом співвісної екструзії у середовищі повітря капсульованого напівфабрикату з внутрішнім жировим умістом кулястої форми заданого діаметру
C ₁	Утворення формуючого розчину AlgNa	Одержання гомогенного водного розчину AlgNa як формуючого розчину оболонки капсули
C ₂	Утворення водного	Одержання водного розчину CaCl ₂ з про-

	розчину прийомного середовища	²⁺ гнозованою кількістю Са як прийомного середовища для квазістабільних капсул
C ₃	Утворення рецептурної суміші, яка підлягає капсулюванню	Одержання ЛХС підготовлених із заданими показниками текучості та хімічним складом

Реалізація моделі виробництва ЛХСК екструзією у середовищі повітря може бути тільки при побудові цілісної фізичної системи, в межах якої відокремлені окремі підсистеми – C₁, C₂, C₃, В, А, функціонування яких спрямовано на одержання кінцевого продукту з заданими показниками якості та безпечності. Мету функціонування кожної підсистеми представлено у табл. 3.3.

В рамках підсистеми C₁ одержують водний розчин AlgNa як формуючий розчин оболонки капсули, який диспергують у воді питній підготовленій до утворення гомогенної суміші. Визначено, що для забезпечення заданих структурно-механічних показників мінімальна концентрація AlgNa у формуючому розчині повинна складати 0,8...1,5 %.

Підсистема C₂ спрямована на одержання водного розчину CaCl₂ з про²⁺ як прийомного середовища для квазістабільних капгнозованою кількістю Са²⁺ виступають в якості «зшиваючого» агенту під час сул. В даному випадку Са реалізації методу іонотропного гелеутворення результатом чого є перехід капсул із квазістабільного у термодинамічний стабільний стан.

Встановлено, що забезпечення заданих пружних характеристик оболонки капсул мінімальна концентрація CaCl₂ у прийомному середовищі повинна складати не менше 1,0 %.

В межах підсистеми C₃ проводять технологічні операції, спрямовані на підготовку внутрішнього жирового умісту капсул. Залежно від виду ЛХС, що використовуються, необхідним є одержання заданих в'язко-текучих властивостей ліпиду для забезпечення безперешкодного ламінарного потоку у внутрішньому продуктопроводі. У разі використання суміші оліє-жирової

сировини або необхідності збагачення її жиророзчинними функціональними інгредієнтами попередньо проводять МКО усіх складових з наступним одержанням однорідної суміші заданої текучості.

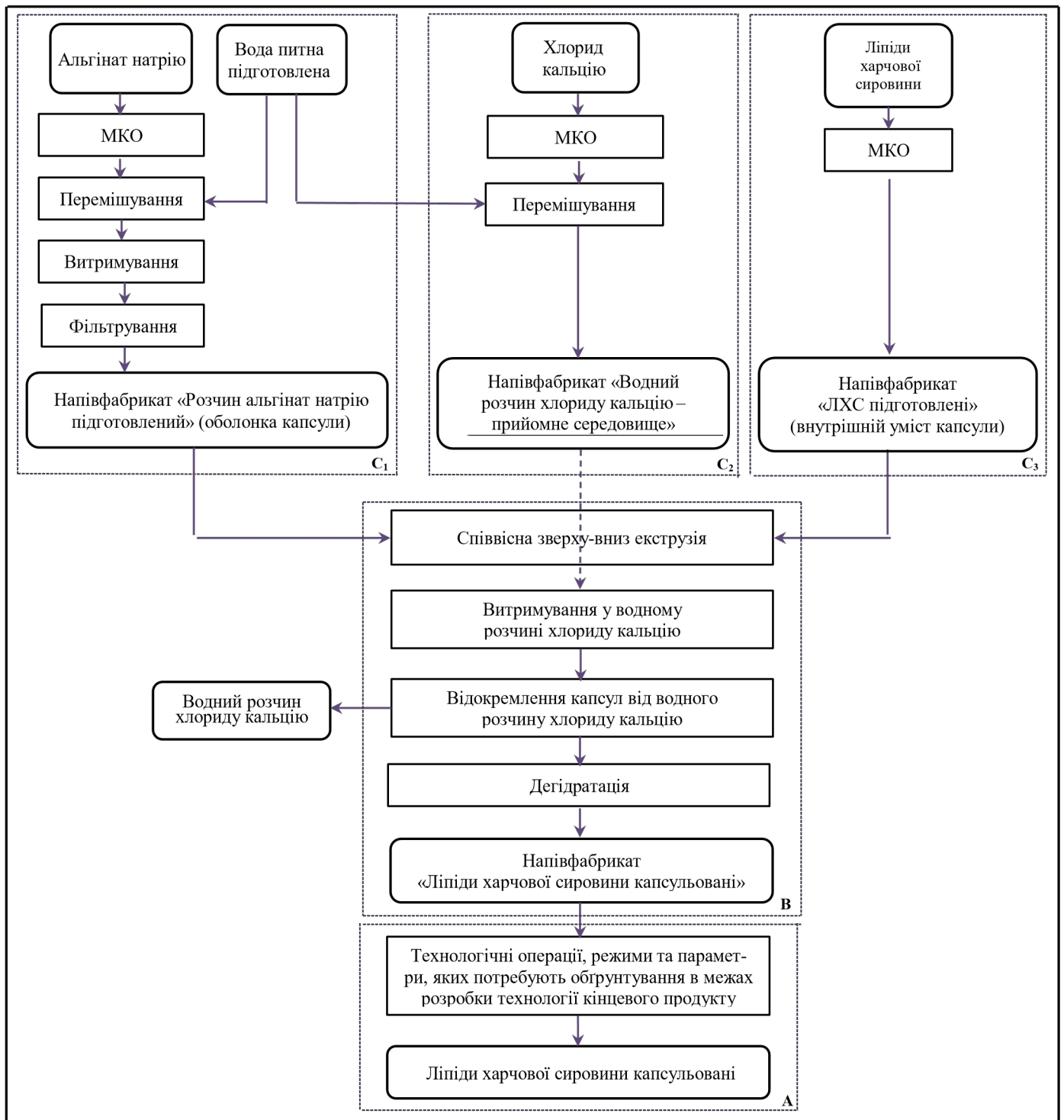


Рис. 3.16. Технологічна модель виробництва ЛХСК екструзією у середовищі повітря

Підсистема В передбачає проведення співвісної вертикальної екструзії водного розчину $AlNa$ та внутрішнього жирового умісту капсул з одержанням квазістабільної капсули у середовищі повітря, яка потрапляє у

прийомне середовище водного розчину CaCl_2 де, безпосередньо, відбувається реалізація іонотропного гелеутворення хімічно активних речовин AlgNa та Ca^{2+} . Результатом цього є утворення термодинамічної стабільної оболонки капсули на основі

Alg_2Ca заданої міцності та товщини. Доведена доцільність витримування кап-
2+ протягом $\tau =$ форм. 3.76 з наступними техсул у прийомному середовищі Ca
нологічними операціями для забезпечення сталих показників якості кінцевого продукту.

В рамках підсистеми А здійснюють технологічні операції, спрямовані на одержання кінцевого продукту з заданими органолептичними, фізикохімічними, структурно-механічними показниками, які не змінюються протягом усього задекларованого терміну зберігання. Дана підсистема передбачає проведення послідовних організаційно-технологічних операцій, які забезпечують одержання кінцевого продукту заданої якості згідно зі встановленим технологічним та маркетинговим задумом.

3.3.2 Визначення закономірностей одержання ЛХСК, сформованих у середовищі олії дезодорованої. Розробка моделі технологічного процесу виробництва

Для розширення асортименту ЛХСК за розмірними характеристиками теоретично обґрунтовано (розділ 3.2.2) технологію формування квазістабільних капсул у гідрофобному середовищі олії, тим самим стримуючи самочинний розпад компенсуючою реактивною виштовхувальною силою Архімеда. Передбачається, що течія двох рідин буде йти ламінарним безперервним потоком, що забезпечує сталість параметрів – швидкість витікання рідини зі складного сопла вертикальною рідиною екструдера, тиск та їх гомогенність й забезпечує керування примусовими

умовами розриву рідин на краплі під час струйної екструзії. Нами змодельовано, що екструзія рідин буде виконуватися у складне прийомне середовище рідин, що передбачає наявність двох фаз середовища: верхня фаза — олійна, нижня — водно-спиртовий розчин з Ca^{2+} , перехід капсул у який забезпечує «золь-гель» перехід гелеутворювача оболонки.

Вибір олії дезодорованої у якості верхньої фази прийомного середовища виходить з умов неспорідненості оболонкоутворювача та олії, що забезпечує утворення сфери. З технологічної точки зору, це дозволяє:

- надати технологічну можливість збільшити розмірні характеристики капсул, у порівнянні з екструзією у середовищі повітря;
- знизити швидкість занурення капсул у порівнянні з екструзією у середовищі повітря, що робить процес «технологічно контрольованим» для технолога-оператора;
- ввести у технологічний процес додатковий фактор керування якістю через параметр «час процесу».

Слід підкреслити, що крапля у вигляді сфери, яка знаходиться у шарі середовища, за складом є системою «олія — вода», тому з середини — з точки зору хімічного закону, доза олії завжди буде набувати фази у вигляді не змішуваної форми сфери, а потрапивши у прийомне середовище олії є системою «вода — олія», що змушує об'єктивно утримувати форму сфери. Саме це є квазістабільним фізичним станом капсули.

Перехід капсул із квазістабільного в термодинамічний стабільний стан досягається за рахунок завершеності процесу формоутворення у нижній водній фазі складного прийомного середовища, в якій реалізується механізм іонотропного гелеутворення, тобто відбувається «золь-гель» перехід.

Не зважаючи на об'єктивність перебігу хімічної реакції гелеутворення AlgNa у нижньому водному середовищі, за структурою можливе виникнення різних за властивостями (міцність, еластичність, крихкість, проникність) гелів оболонки, що корегується умовами та параметрами

технологічного процесу. Оскільки, за умови фізичної екструзії і одночасної присутності у прийомному у стані оболонки капсули у реасередовищі невизначеного співвідношення Alg

льному технологічному процесі завжди буде виникати нерівноважний хімічний стан, ступінь нерівноважності якого буде визначатися нестачею одного із двох компонентів – Alg^- або Ca^{2+} для забезпечення переходу сформованих капсул із квазі- у термодинамічно стабільний стан. Очевидним є, що масоперенос в системі « $\text{Alg}^- - \text{Ca}^{2+}$ » буде виконуватися лише за рахунок дифузії Ca^{2+} , тому умовою стабільності технологічного процесу є наступне:

$$[\text{Ca}^{2+}] \gg \text{Ca}_{2+} \text{ прийомного середовища}$$

Зменшення концентрації компонентів підпорядковано наступній умові:

$$d[\text{Ca}^{2+}] < d[\text{Alg}^-] \quad (3.78)$$

стехіометричній рівновазі за акцепторної ємності Alg, то у реальному технологічному процесі на об'єм прийомного середовища (V_1) добуток концентрації Ca^{2+} повинен перевищувати добуток об'єму (V_2) дози-краплі на концентрацію Ca

AlgNa, звідки:

$$V_1 \gg V_2 \quad (3.79)$$

Це значить, що конструктивно для екструдера об'єм прийомного середовища повинен значно перевищувати об'єм AlgNa, що вноситься в систему. Це є умовою відсутності «збіднення» системи за єдиним здатним до дифузії компонентом – Ca^{2+} і, водночас, що капсули у прийомне середовище повинні вноситися

зі значно малою швидкістю, ніж темпи «збіднення» системи за Са

Аналітичне прогнозування та експериментальні дослідження свідчать, що розробка технології ЛХСК з термостійкою еластичною оболонкою із використанням двошарового прийомного середовища вимушено переводить розробку технології до вирішення складних комплексних системних завдань, що пов'язано як з розробкою безпосередньо технології ЛХСК, так і з необхідністю конструкторських розробок та обґрунтування складу та властивостей прийомного середовища. З формальної точки зору, технологія підготовки прийомного середовища не входить до технології одержання ЛХСК. Властивості та склад двошарового прийомного середовища забезпечують надання кінцевому продукту функціональнотехнологічних властивостей згідно з інноваційним задумом [294]. З наданого виходить, що технологію, яка розробляється, слід розглядати як відкриту систему, у якій у ієрархічному зв'язку задіяні дві підсистеми:

а) підсистема «ЛХСК», яка в свою чергу, поділяється на елементи: «ЛХС у квазістабільному стані в олійному середовищі», «ЛХС у водному середовищі», «ЛХСК відділені від прийомного середовища»;

б) підсистема «двошарове прийомне середовище» з елементами: «верхня олійна фаза прийомного середовища», «нижня водна фаза прийомного середовища», «міжфазовий шар прийомного середовища» (рис. 3.17).

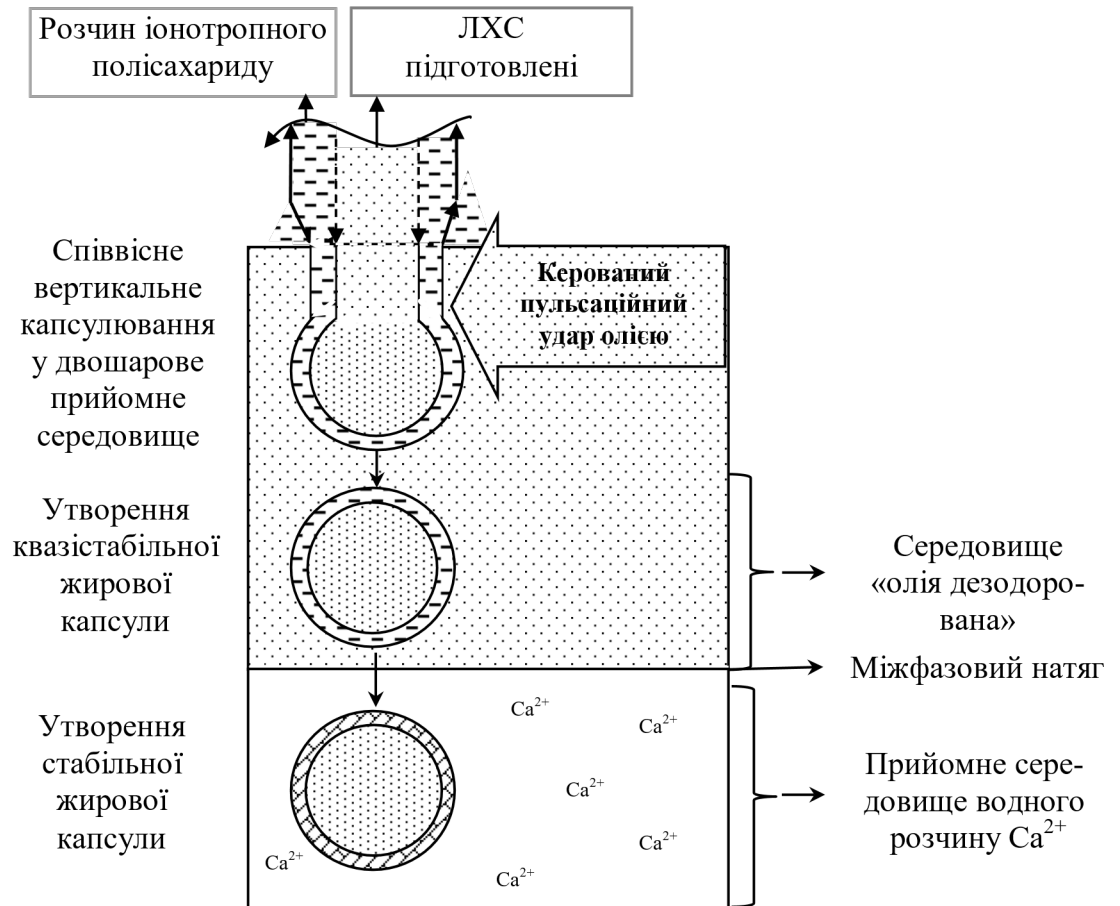


Рис. 3.17. Принцип моделі процесу утворення ЛХСК екструзією у середовищі олія дезодорована

Відкритість системи проявляється у тому, що кожен елемент впливає підсистеми і систему в цілому, що диктує необхідність її гнучкого функціонування у технологічному потоці: «ЛХС у квазістабільному стані → верхня олійна фаза прийомного середовища», «ЛХС → нижня водна фаза прийомного середовища», «ЛХС у квазістабільному стані → міжфазовий шар прийомного середовища», а також «верхня олійна фаза прийомного середовища → міжфазовий шар прийомного середовища → нижня водна фаза прийомного середовища», а також «нижня водна фаза прийомного середовища → міжфазовий шар прийомного середовища → верхня олійна фаза прийомного середовища». Зрозуміло, що всі підготовлені «напівфабрикати-учасники» технологічного процесу є відносно стабільними

(як умова параметрування технологічного процесу, але з визначеними параметрами).

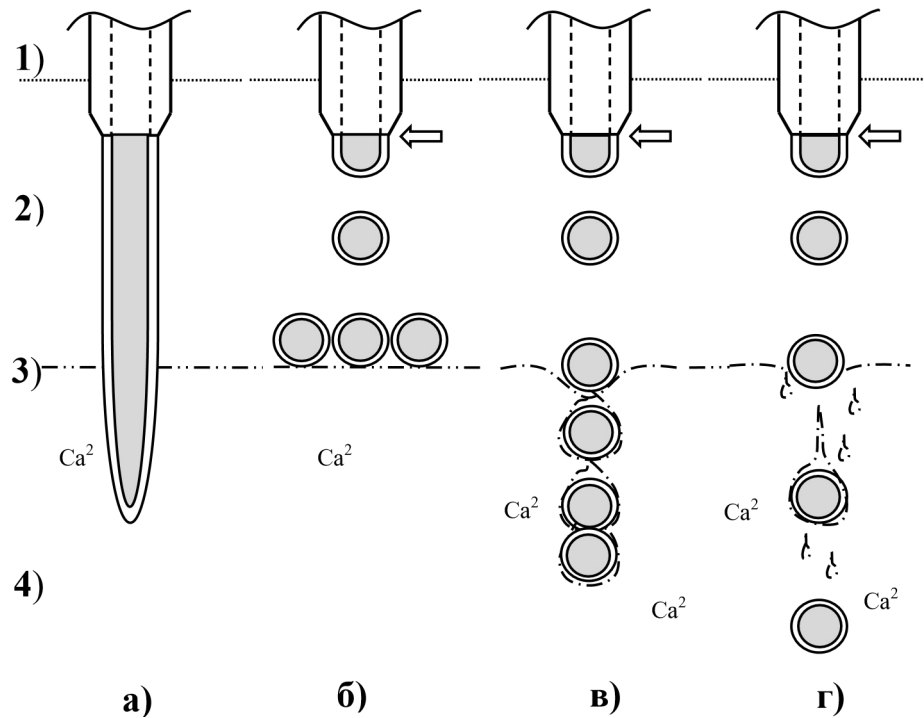


Рис. 3.18. Модель поведінки ЛХС у двошаровому прийомному середовищі

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

Змоделюємо умови одержання напівфабрикату «ЛХС – двошарове прийомне середовище» за умов зміни (параметрів) в окремих елементах системи. Модель поведінки струї (екструдату) рідин

із сопла головки екструдера наведено на рис. 3.18, а на рис. 3.19 представлено фотографічне зображення закономірності перетину міжфазного натягу квазістабільною капсулою за умови $\sigma_{МАШ} < \sigma_{кр}$.



Рис. 3.19. Фотографічне зображення закономірності перетину міжфазного натягу квазістабільною капсулою за умови $\sigma_{МАШ} < \sigma_{кр}$

Формування капсули у квазістабільному стані відбувається в олійному шарі шляхом перебивання гідродинамічного імпульсного відсікання дози від екструдера в олійному середовищі, де формується ЛХС у квазістабільному стані. Шляхом перетинання міжфазного шару ЛХС у квазістабільному стані переходить у нижню водну частину середовища. За відсутності етапу відсікання капсули спостерігається витікання ламінарних потоків рідин у верхній олійний шар прийомного середовища з виникненням структур довільної форми та розмірів (рис. 3.18.а). На рис 3.17, 3.18 та рис. 3.19 видно, що за допомогою керованого пульсаційного удару олії (дії пристрою – пульсатора) відбувається розпад екструдуючого потоку на фрагменти – контрольна точка управління 1.

Кожен із фрагментів має внутрішнє жирове наповнення, що зовні оточене розчином AlgNa та, через великий поверхневий натяг по відношенню до олійного прийомного середовища фрагменту «жировий уміст – водний розчин AlgNa – олія рафінована дезодорована» приймає сферичну форму капсули у квазістабільному стані – контрольна точка управління 2.

Наступним етапом технологічного процесу є безперешкодне перетинання квазістабільної капсули міжфазового шару (МАШ) двошарового прийомного середовища, яке відбувається під дією гравіметричних сил, що діють на швидкість проходження межі фази – контрольна точка управління 3. МАШ є певною гідростатичною перепоною під час гравітаційного руху ЛХС у квазістабільному стані. За різної міцності МАШ можливий стан «зависання» ЛХС на міжфазі (рис. 3.18. б) або проникнення ЛХС у нижню водну фазу середовища (рис. 3.18, в, г). В свою чергу, проникнення через МАШ може бути втратою кінетики руху (рис. 3.18 в) і як результат, – злипання ЛХС або без втрати кінетики руху (рис. 3.18 г, рис. 3.19), що й передбачено технологічним процесом. Під дією сили тяжіння капсули у квазістабільному стані потрапляють до реакційного водно-спиртового шару Ca^{2+} де, звільняючись від олійної «сорочки» – контрольна точка управління 4, хімічно $2+$ вступають в реакцію з AlgNa та капсула набуває стабільного стану. Для досягнення розмірних характеристик капсули в інтервалі $d = (6,0 \dots 12,0) \times 10^{-6}$ м достатньо регулювання діаметру зовнішнього та внутрішнього діаметру філь'єр, з яких поступають сумісні за в'язкістю потоки AlgNa та жирової сировини або інших технологічних рішень: регулювання тиску, що впливає на швидкість потрапляння розчину AlgNa та жирової сировини чи зміна діаметру філь'єр екструдера вихідних потоків екструзії. Для одержання ЛХСК з іншими розмірними характеристиками необхідно корегувати рецептурний склад зовнішнього екструзійного потоку та діаметра отвору філь'єр екструдера. Для забезпечення міжфазового переходу сформованих квазістабільних капсул, утворених у верхньому

олійному шарі двошарового прийомного середовища, до реакційного нижнього водного середовища необхідно забезпечити механізм утворення ЛХСК, що виконується шляхом виконання критичних точок управління технології.

Обов'язковими умовами реалізації технологічного процесу є:

- забезпечення співвісності потоків рідин у каналі екструдера пристрою;
- наявність керованого пульсаційного удару олії;
- густина водного розчину солі та густина олії ($\rho_{олії}$) повинна дорівнювати та відповідати умові $\rho_{олії} = \rho_{водного\ розчину\ Ca^{2+}} = 926,0\text{ кг/м}^3$;
- густина двошарового прийомного середовища мусить бути меншою за густину капсули у квазістабільному стані, тобто $\rho_{двошарового\ прийомного\ середовища} \ll \rho_{капсули\ у\ квазістабільному\ стані}$;
- водний шар прийомного середовища повинен містити Ca^{2+} ;
- міцність МАШ повинна забезпечити перехід капсулою у квазістабільному стані у нижнє водне середовище зі збереженням фізичної форми ЛХС;
- густина водного середовища повинна бути меншою або рівною густині ЛХС, що є умовою гравітаційного занурення.

З графічного зображення (а) рис. 3.18 подачі технологічного процесу капсулоутворення видно, що утворення квазістабільного фрагменту квазікапсули є неможливим без пульсаційного удару олії, що забезпечується співвісною налагодженою роботою пристрою. Утворення капсул не відбувається, так як ламінарне витікання рідини є обов'язковою умовою технологічного процесу. Є очевидним, що за об'єктивної умови $\rho_{олії} = 926,0$

кг/м³, а ρ водного розчину $Ca^{2+} = 998,0$ кг/м³ ($t = 20^\circ\text{C}$) сформульована модель функціонувати не буде.

За умови використання у якості розчинника води такий перехід неможливий, оскільки густина у такому випадку, відповідає наступному виразу:

$$(926,0 \text{ [кг/м}^3\text{]} = \rho_{\text{ЛХС}}) < \rho_{\text{капсули}} < (\rho_v = 998,0 \text{ [кг/м}^3\text{]}) \quad (3.80)$$

де $\rho_{\text{ЛХС}}$, ρ_v , $\rho_{\text{об.}}$ – густина ЛХС, води та оболонки; ρ_k – сумарна густина капсули;

$V_{\text{ЛХС}}$, $V_{\text{об.}}$, V_k – об'єм ЛХС, оболонки в окремій капсулі та сумарний об'єм капсули.

Оскільки ця нерівність виходить із природи та властивостей учасників процесу, для всіх капсул з порожнечою ця нерівність буде справедлива. Цей вираз може перетворитися у рівність лише за умови $V_{\text{ЛХС}} = 0$, що вступає в протиріччя з інноваційним задумом нової продукції. Умовою переходу у водне середовище є:

$$\rho_{\text{приймного середовища}} < \rho_{\text{ЛХС}} \quad (3.81)$$

Це можливо тільки за рахунок корегування ρ води третьою речовиною, наприклад етанолом ($\rho_{\text{етанолу}} = 780,0$ кг/м³). Тоді склад системи за густини учасників технологічного процесу має відповідати такій умові:

$$\rho_{\text{води}} + \rho_{\text{етанолу}} \approx \rho_{\text{ЛХС}} \quad (3.82)$$

Це єдина і достатня технологічна вимога, яка відповідає умові занурення капсул без додаткової зміни властивостей ХЛК. За умови 3.83 суміш води та етанолу буде мати низьку густину, що призведе до порушення ТП, і ні за яких умов не дозволить одержати ЛХСК.

$$\rho_{\text{води}} + \rho_{\text{етанолу}} < \rho_{\text{ЛХС}} \quad (3.83)$$

Для виконання умови 3.81 важливе значення має міцність МАШ на межі розділу фаз «олія – водне середовище», яка повинна відповідати умові 3.84:

$$\sigma_{МАШ} \leq \sigma_{кр.} \quad (3.84)$$

де $\sigma_{МАШ}$ – міжфазовий натяг на межі «олія – водне середовище»; $\sigma_{кр.}$ – критичне значення міжфазового натягу МАШ, що забезпечує перетин межі фаз.

За значення $\sigma_{МАШ} \approx \sigma_{кр.}$ відбувається накопичення капсул на міжфазі «олія – водне середовище» та умови технологічного процесу не виконуються (рис. 3.18 – в).

За умови $\sigma_{МАШ} \leq \sigma_{кр.}$ (3.84) та $\rho_{води} + \rho_{етанолу} < \rho_{ЛХС}$ капсули будуть проникати у водну фазу прийомного середовища. Але побічним ефектом такого значення міжфазового натягу є можливе перемішування фаз прийомного середовища, зростання міжфазного прошарку з гетерогенним складом та досягнення ним критичної частки, наслідки чого можуть мати суттєвий вплив на якість процесу.

На підставі аналізу розвитку сформульованої моделі екструзії у середовищі олії дезодорованої (табл. 3.4) розроблено технологічну модель виробництва ЛХСК (рис. 3.20).

Таблиця 3.4

Раціональні параметри одержання ЛХСК екструзією у середовищі олії дезодорованої

Найменування параметра	Одиниця вимірювання	Граничні значення
Концентрація AlgNa у формуючому розчині оболонки капсули	%	0,8...1,5
Концентрація CaCl ₂ у прийомному середовищі	%	1,0...1,2
Масове співвідношення оболонкоутворювача та внутрішнього умісту капсули	мас.%/мас.%	20 : 80
Розмірні характеристики капсули	$\times 10^{-3}$ м	6,0...12,0

Час формування оболонки капсули	с	Згідно форм. 3.76
---------------------------------	---	-------------------

Таблиця

3.5 Структура технологічної системи та мета її функціонування

Позначення підсистеми	Найменування підсистеми	Мета функціонування підсистеми
1	2	3
A	Утворення готового продукту	Одержання продукту у вигляді капсул із заданими властивостями та хімічним складом
B	Одержання напівфабрикату ЛХСК	Одержання шляхом співвісного коаксіальної екструзії у середовищі олії дезодорованої капсульованого напівфабрикату з внутрішнім жировим умістом кулястої форми заданого діаметру

C ₁	Утворення формуючого розчину AlgNa	Одержання гомогенного водного розчину AlgNa як формуючого розчину оболонки капсули
C ₂	Утворення нижньої фази прийомного середовища	Одержання водного розчину CaCl ₂ з про- ²⁺ гнозованою кількістю Ca та заданими показниками густини як нижнього шару прийомного середовища для утворення термодинамічних стабільних капсул
C ₃	Утворення верхньої фази прийомного середовища	Одержання олійного формуючого середовища з заданими показниками густини як верхнього шару складного прийомного середовища для утворення квазістабільних капсул
C ₄	Утворення рецептурної суміші, яка підлягає капсулюванню	Одержання ЛХС підготовлених із заданими показниками текучості та хімічним складом

Модель виробництва ЛХСК екструзією у середовищі олії дезодорованої також представлено у вигляді цілісної системи, але кількість підсистем більша за рахунок ускладнення технологічного процесу виробництва готової

продукції. Мета функціонування кожної підсистеми представлено у табл. 3.5. Слід підкреслити, що функціонування підсистем C_1 , C_4 та A в даному технологічному прийомі аналогічні, як у випадку екструзії системи у середовищі

В рамках підсистеми C_2 проводять технологічні операції, спрямовані на одержання водного розчину $CaCl_2$ з прогнозованою кількістю Ca^{2+} як нижнього шару складного прийомного середовища для утворення термодинамічних стабільних капсул. На цьому етапі важливим є забезпечення заданих показників густини розчину, значення якої являється керуючим фактором для перетину кордону розподілу фаз та «здолання» поверхневого натягу квазістабільною капсулою. Для цього у новій технології можуть використовуватися регулятори густини та/чи поверхнево-активні речовини, концентрація яких визначається технологічною необхідністю.

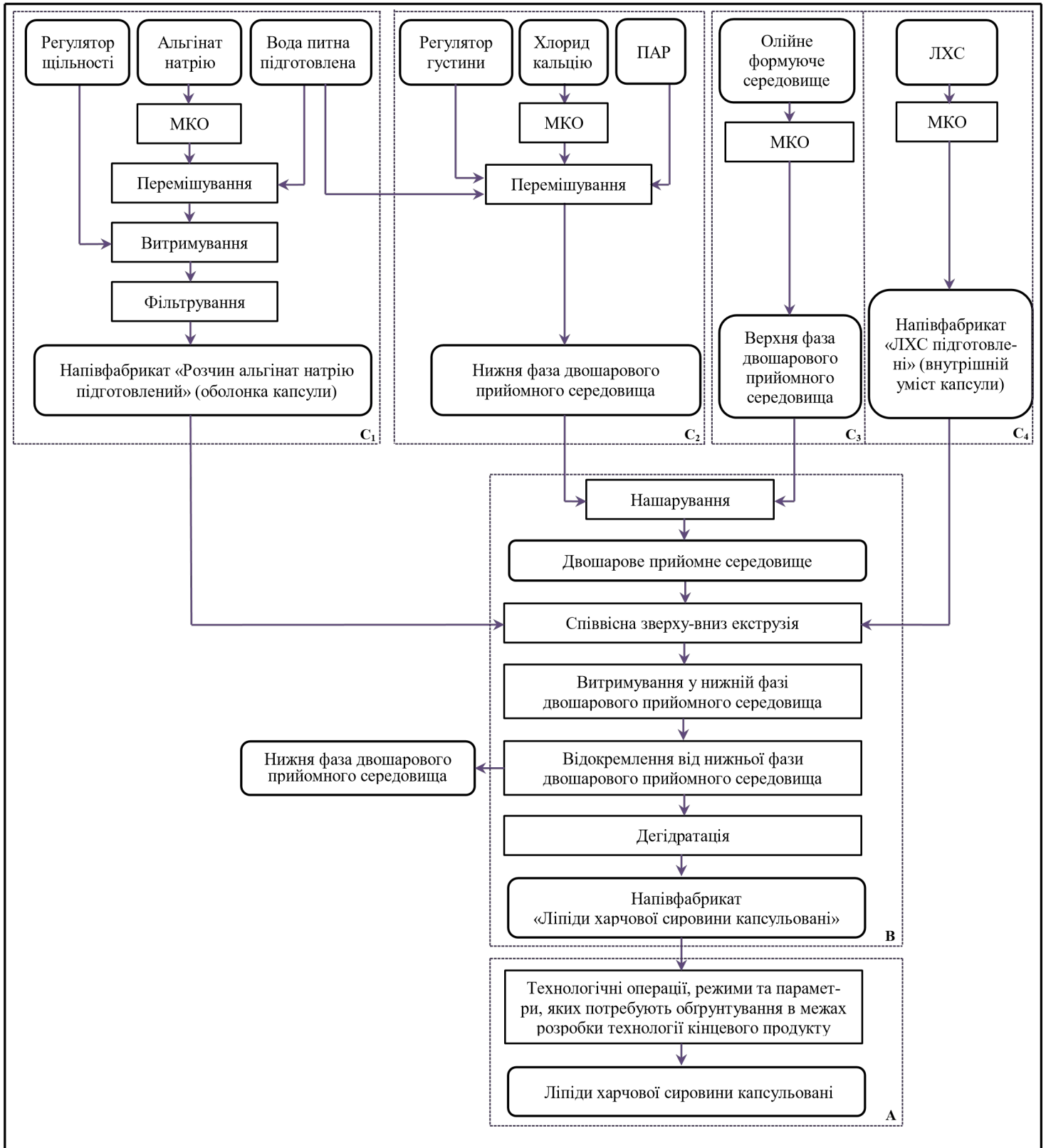


Рис. 3.20. Технологічна модель виробництва ЛХСК екструзією у середовищі олії дезодорованої

Підсистема С₃ передбачає утворення олійного формуючого середовища як місця, де безпосередньо утворюється капсула у квазістабільному стані. Слід зауважити, що забезпечення заданої густини цього шару буде визначати геометричну форму та розмірні характеристики самої капсули та кінцевого продукту в цілому.

Проведення процесу капсулювання екструзією у середовищі олії дезодорованої здійснюється в рамках підсистеми В. Для цього, попередньо необхідно виконати технологічні операції «нашарування» олійного формуючого середовища на водний шар прийомного середовища, який є джерелом Са

Після, здійснюється безпосередньо коаксіальна співвісна екструзія водного розчину AlgNa та внутрішнього жирового умісту крізь шари двошарового прийомного середовища, що завершується утворенням капсули у термодинамічному стабільному стані. На даному етапі важливим є тривалість перебування квазістабільної капсули у двошаровому прийомному середовищі та дотримання усіх значущих факторів технологічного процесу, що зумовлює кінцеві розмірні показники, геометричну форму та органолептичні показники кінцевого капсульованого продукту.

3.4 Обґрунтування технологічних властивостей двошарового прийомного середовища

Створення двошарового прийомного середовища, у якому функціонально-технологічна сутність олійної фази – формування капсули у квазістабільному стані, а водно-спиртової – реалізація хімічних потенціалів, забезпечить непереривний цикл та одержання ЛХСК із заданими властивостями.

Таблиця 3.6

Аналітичні дані густини водно-спиртових розчинів Ca^{2+} ($t = 20^\circ\text{C}$)

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

* – області раціональної густини

З табл. 3.6 видно, що за концентрації етанолу в інтервалі 35,0...40,0 об.% густина водно-спиртового шару рідин близька до густини олії соняшникової, що являється умовою проходження сформованої капсули під дією гравітаційної сили.

Математичне моделювання залежності густини від концентрації учасників технологічного водно-спиртового середовища x_1 , % – етанол, x_2 , % – вода, x_3 , % – водний розчин CaCl_2 ($C = 2,0$ %) із використанням симплекс-градчастого планування Шеффе (рис. 3.21) дозволили викласти аналітичний вираз (3.86) співвідношення компонентів, що відповідає раціональній густині 926,0 $\frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$. Рівняння регресії має наступний вигляд:

$$y(x_1, x_2, x_3) = 789,0 \times x_1 + 998,0 \times x_2 + 1015,0 \times x_3, \quad (3.86)$$

де x_1 – етанол; x_2 – вода; x_3 – 2,0% водний розчин CaCl_2 .

Адекватність одержаного рівняння підтверджено за критерієм Фішера при рівні значущості 0,95.



Рис. 3.21. Діаграма залежності щільності y (x_1, x_2, x_3) водно²⁺ від співвідношення рецептурних компонентів спиртового розчину Ca

У результаті дослідження визначено діапазон співвідношень компонентів водно-спиртового розчину Ca^{2+} , значення густини яких дорівнює значенню 926,0 кг/м³. При цьому концентрація CaCl_2 водно-спиртового розчину Ca^{2+} може бути 1,0 %, що забезпечує задані структурно-механічні властивості оболонки капсули [271, 286].

Фотомоніторинг модельних систем двошарового прийомного середовища за різних концентрацій етанолу (рис. 3.22) підтвердив наведені розрахунки. Рецептний склад нижньої фази середовища наведено у табл. 3.7.

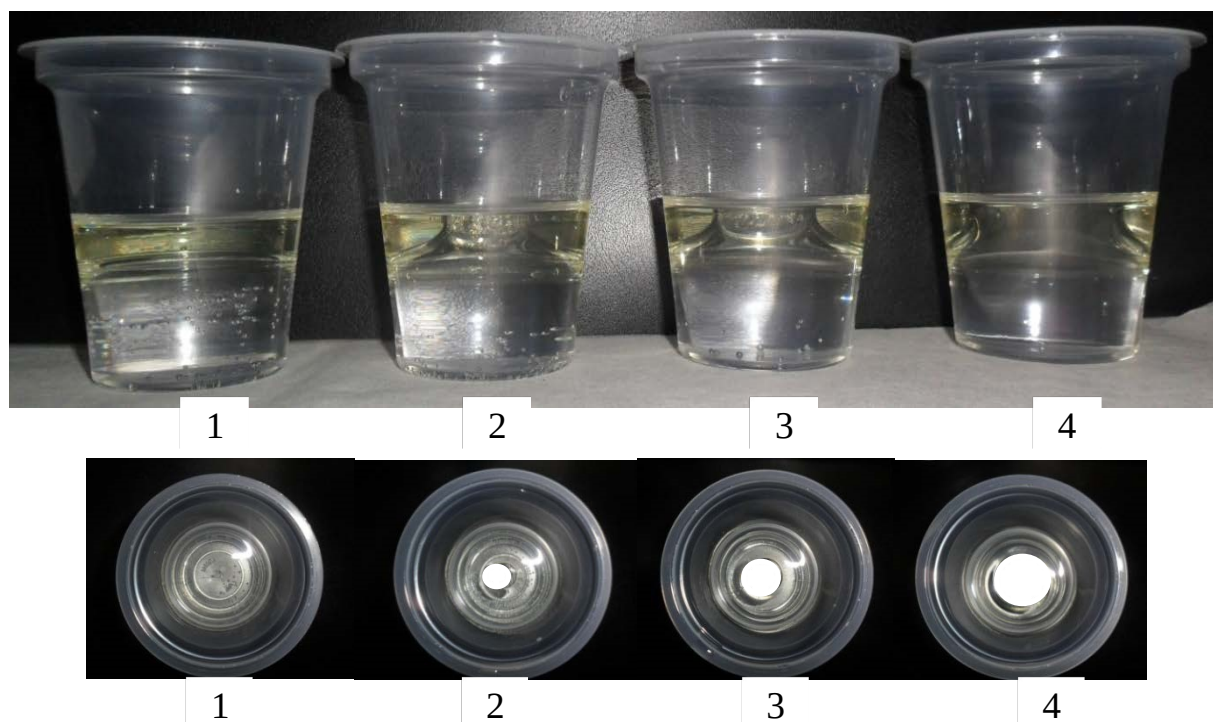


Рис. 3.22. Фронтальний та горизонтальний фотомоніторинг модельних систем двошарового прийомного середовища за різних концентрацій етанолу, ($t = 20^{\circ}\text{C}$), об. %: 1 – 40,0; 2 – 42,0; 3 – 44,0; 4 – 46,0 відповідно

Таблиця 3.7

Рецептурний компонентний склад водно-спиртового розчину Ca^{2+}

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

Одночасно повинні бути забезпечені умови безперервного переходу міжфазного шару «олія – водно-спиртовий розчин Ca^{2+} ».

Величина міжфазового натягу є вагомим фактором, який впливає на якість ЛХСК, оскільки за різних співвідношень «оболонка – внутрішній жировий уміст» буде виникати коливання маси капсули. Тому визначення закономірностей керування міжфазовим поверхневим натягом є необхідним фактором для визначення керуючих параметрів технологічного процесу.

Досліджено закономірності зміни міжфазового натягу від концентрації етанолу ($C_{CaCl_2} = 0,5...2,5\%$) за різних значень температур та встановлено, що збільшення концентрації $CaCl_2$ в інтервалі від 0,5 до 2,5% за дискретних значень температур $t = 20^\circ C$ та $t = 40^\circ C$ не впливає на значення міжфазового натягу. Одночасно встановлено, що за умови $V_1 > V_2$ у дослідному інтервалі концентрація солі достовірно не впливає на інтенсивність «золь – гель» переходу $AlgNa$.

За даними експертної оцінки обрано раціональну концентрацію солі у системі, яка складає $C_{CaCl_2} = 1,0 \pm 0,05 \%$, що забезпечує формування у безперервному технологічному потоці на протязі $\tau = (20...25) \times 60$ с та інтенсивності капсулювання 3...5 шт./с. Але умова 3.6 при цьому повинна виконуватися.

Встановлено закономірності впливу концентрації етанолу на міжфазовий натяг, що наведено на рис. 3.23.

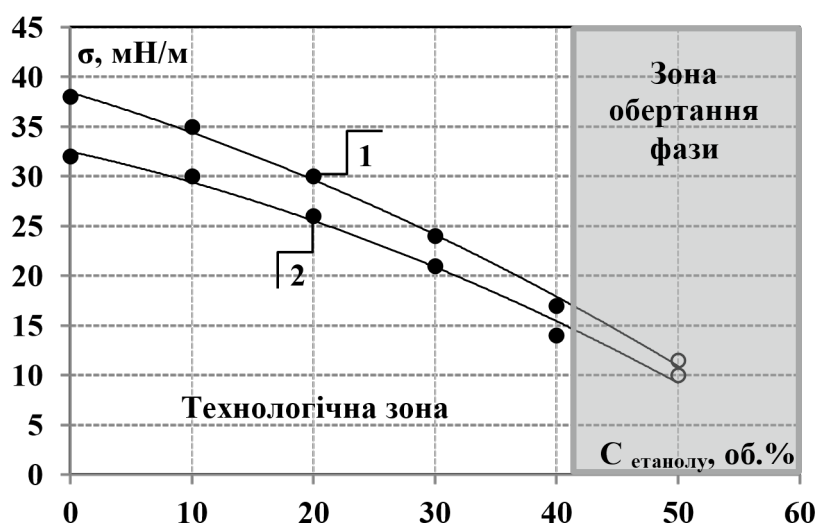


Рис. 3.23. Міжфазовий натяг системи «олія соняшникова – водно-

2+ спиртовий розчин Са » залежно від концентрації етанолу (об.%) за температури, °С: 1 – 20; 2 – 40 відповідно

Встановлено, що за граничної концентрації етанолу $C_{ет} = 40,0$ об.%, після якої може бути обертання фаз (рис. 3.21), технологічно не забезпечується перетин міжфазового шару капсулами у квазістабільному стані зі співвідношенням оболонки та внутрішнього жирового умісту капсули як 10...30 : 90...70 та спостерігається «зависання» капсул на межі поділу фаз. Але, оскільки значення міжфазового натягу за температури $t = 20^{\circ}\text{C}$ та $t = 40^{\circ}\text{C}$ (рис. 3.23) є мінімальним $\sigma = f(C_{em})$ в інтервалі $1,0 < C_{em} < 40,0$ об.%, то безперебійність процесу може бути забезпечено іншими керованими впливами, наприклад використанням ПАР.

ПАР можу бути введений в одну із фаз двошарового прийомного середовища за ознакою її спорідненості, або одночасно в обидві фази. Додатковим фактором впливу на проникність ЛХСК у середовищі можу бути кероване збільшення густини оболонки ($\rho_1 > \rho_{AlgNa}$) шляхом введення речовин з молекулярним рівнем розчинності або одночасним застосуванням факторів рис. 3.17 (а – г).

Запропоновано використання у якості третьої речовини сахарози у формі цукру білого. Значення густини розчинів альгінових сиропів за різних концентрацій сахарози наведено у додатку А;

Дія ПАР побудоване на зменшенні вільної енергії Гіббса на границі розділу фаз прийомного середовища системи «олія – водно-спиртовий розчин Ca^{2+} ».

Нами досліджено вплив неіоногенного (E471, E432) та амфотерного ПАР (E322) з різною величиною гідрофільно-ліпофільного балансу (ГЛБ) за спорідненістю з розчинниками (табл. 3.8) на формування міжфазового натягу системи «олія – водно-спиртовий розчин Ca^{2+} » за температури 20°C та 40°C відповідно.

Таблиця 3.8

Характеристика ПАР для двошарового прийомного середовища технології ЛХСК

Найменування ПАР	ГЛБ	Тип ПАР	Характеристика за розчинністю	Здатність до міцелоутворення та тип міцел у розчиннику
Е471 моно- і дигліцериди вищих карбонових кислот	3...4	неіоногенний	жиророзчинний, спирторозчинний, диспергується у воді	зворотні міцели; міцели
Е322 лецитин	3...4	амфотерний	жиророзчинний	зворотні міцели; міцели
Е432 поліоксиетиленсорбітанмонолаурат	16,7	неіоногенний	жиророзчинний, водорозчинний, спирторозчинний	зворотні міцели; міцели

Використання Е432 сприяє зниженню міжфазового натягу системи у 3,7 разів з 17,31 мН/м до 4,62 мН/м (рис. 3.22) за температури 20°C та з 14,13 мН/м до 3,92 мН/м за температури 40°C.

Видно, що для ПАР Е432 концентраційний інтервал насичення поверхні починається за концентрації $C > 0,2$ %. Визначено, що введення у водно-моно- і дигліцеридів вищих карбонових кислот (Е471) у спиртовий розчин C_a концентрації від 0,1 % до 0,5 % не знижує міжфазовий натяг в системі, тому його використання не є доцільним.

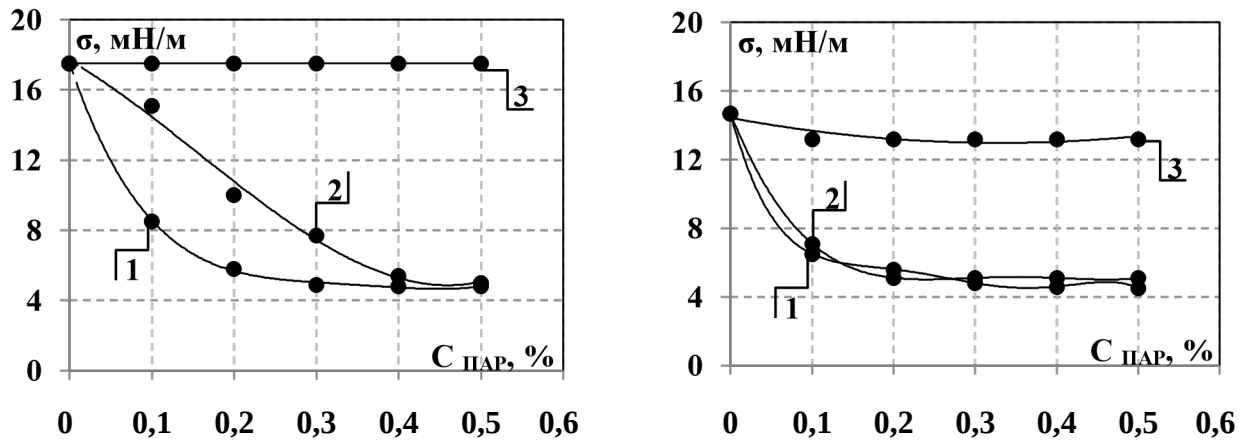


Рис. 3.24. Міжфазовий натяг системи «олія – водно-спиртовий розчин

2+» ($C_{em} = 40,0$ об.%, $C_{CaCl_2} = 1,0$ %) залежно від концентрації ПАР за виду СаПАР: 1 – Е432, 2 – Е322, 3 – Е471 та температур: а – 20, б – 40°C відповідно

Введення в олійну фазу лецитину (Е432) носить виражену залежність від концентрації. В інтервалі концентрацій до 0,4 %, спостерігається монотонний спад значень міжфазового натягу. Подальше зростання концентрацій не є доцільним. Доцільним є одночасне використання двох та більше видів ПАР в різних розчинниках із розрахунком на ефект синергізму, результатом якого може бути як зниження концентрацій ПАР, так й одержання інших технологічних переваг.

Використання ПАР Е432 (ГЛБ 16,7) $C_{E432} = 0,3$ % або лецитину Е322

($C_{E322} = 0,4$ %) досягається виконанням умови (3.86) та функціонуванням моделі

((г) рис. 3.17), коли $\sigma_{\text{МАШ}} < \sigma_{\text{кр}}$, що, забезпечує стабільний технологічний процес формування, утворення ЛХСК та відповідає технологічним вимогам до процесу.

У табл. 3.9 наведені закономірності зміни значень МАШ ($C_{CaCl_2} = 1,0$ %, $C_{AlqNa} = 1,0$ %) за використання ПАР з різним ГЛБ ($C_{етанолу} = 40,0$ об.%).

Таблиця 3.9

**Результати дослідження МАШ за різних складів фаз за температури
20°C**

Найменування фази	$C_{\text{ПАР}}$, % на фазу / ГЛБ	Величина σ МАШ, м/Нм
Олія (Е322) – вода підготовлена – етанол ГЛБ = 3...4	0,0	17,317
	0,1	14,127
	0,2	11,162
	0,3	10,543
	0,4	9,991
	0,5	9,312*
Олія – вода підготовлена (Е322) УЗ* – етанол ГЛБ = 3...4	0,1	15,393
	0,2	10,072
	0,3	7,854
	0,4	5,466*
	0,5	5,372*
Олія соняшникова – вода підготовлена (Е432) – етанол ГЛБ = 16,7	0,1	8,274
	0,2	5,969
	0,3	4,665*
	0,4	4,359*
	0,5	4,747*
Олія – вода підготовлена (Е471) – етанол ГЛБ = 3...4	0,1	17,081
	0,2	17,215
	0,3	17,300
	0,4	17,400
	0,5	17,500
Олія (Е322) – вода підготовлена (Е432) – етанол $\frac{3...4}{16,7}$ ГЛБ = 16,7	0,1	4,672*
	0,2	4,698
	0,3	5,765
	0,4	5,775
	0,5	6,326

УЗ* – водний розчин Е322, модифікований у полі ультразвукових хвиль

* – раціональні значення, які рекомендуються до використання

Узагальненням одержаних результатів є закріплення концентрацій рецептурних компонентів як параметрів технологічного процесу: $C_{\text{етанолу}} = 37,5 \dots 40,0$ об.%; $C_{\text{CaCl}_2} = 1,0 \pm 0,5\%$; $C_{\text{E432}} = 0,3 \pm 0,001$ % відповідно, що дозволило організувати непереривний процес одержання ЛХСК із заданими властивостями.

Експериментально встановлено, що побічним ефектом цих обґрунтованих технологічних дій є зростання спорідненості фаз й затьмарення у часі водноспиртової фази прийомного середовища та накопичування ефекту емульгування олії під час проходження ЛХС (табл. 3.10).

Таблиця 3.10

Мутність (T_0 , %) під час пропускання ЛХС крізь водно-спиртовий розчин Ca^{2+}

Співвідношення олія : вода	Температура проведення технологічного процесу 20°C / 40°C		
	без ПАР	E 322 = 0,4 %	E 432 = 0,3 %
0 / 100	0	0	0
10 / 100	6,0 / 6,0	10,0 / 17,0	87,0 / 32,0
15 / 100	150,0 / 10,0	32,0 / 30,0	69,0 / 55,0
20 / 100	29,0 / 20,0	45,0 / 35,0	100,0 / 100,0
25 / 100	54,0 / 25,0	88,0 / 70,0	100,0 / 100,0
30 / 100	90,0 / 55,0	10,0 / 100,0	100,0 / 100,0

З аналізу табл. 3.10 видно, що перемішування полярних фаз виникає за всіх дослідних умов – різної температури, за наявності ПАР та його виду, але з різною інтенсивністю.

Додавання ПАР до складу двошарового прийомного середовища суттєво інтенсифікує процеси перемішування полярних фаз прийомного середовища. Так, для систем без ПАР, мутність становить близько 55,0 % за співвідношення 30,0 г олії на 100,0 г водно-спиртового розчину Ca^{2+} ($t = 40^\circ\text{C}$)

та 90,0 % за температури $t = 20^{\circ}\text{C}$. Використання E322 дозволяє досягти такого ефекту за співвідношення 15 / 100 г/г за температури 40°C . Є зрозумілим, що для побудови промислового технологічного потоку необхідно передбачити технологічні заходи по регенерації двошарового прийомного середовища, з метою його використання у процесі рециклінгу. Визначено кількісні характеристики накопичення олійної фази у водно²⁺ спиртовому розчині Ca, де максимальні значення пов'язані з мутністю більшою 80,0 %. За всіх технологічних умов водна фаза може накопичувати 1,5...2,2 % олії у емульсованому стані. За цих умов втрачається візуальний контроль технологічного процесу, що диктує необхідність або заміни двошарового прийомного середовища, або прийняття додаткових заходів по його очищенню.

За встановленими закономірностями розроблено технологію двошарового прийомного середовища: для верхнього шару двошарового прийомного середовища обрано олію рафіновану дезодоровану, для нижнього – «водно-спиртовий $2+2 = 1,0 \pm 0,05$ %, $C_{\text{етанолу}} = 37,5...40,0$ об.% та $C_{\text{E432}} = 0,3\%$ розчин Ca » за C_{CaCl} відповідно. Нашарування двох шарів – верхнього та нижнього виконується за співвідношення як 15 : 85. Технологія «двошарового прийомного середовища» стабільно функціонує за температури $t = 30,0 \pm 10,0^{\circ}\text{C}$. Виявлений ефект затьмарення двофазного прийомного середовища під час використання ПАР диктує необхідність пошуку інших технологічних рішень, використання яких дозволить нівелювати встановлений збурюючий фактор. Одночасно, для покращення переходу у нижню фазу прийомного середовища, нами вивчено вплив технологічних прийомів, пов'язаних зі зростанням густини оболонки капсул.

Нами прийнято рішення про корегування густини капсули ($\rho_{\text{капсули}}$), як фактора нівелювання впливу МАШ «олія – водно-спиртовий розчин Ca^{2+} » на технологічний процес переходу квазістабільної капсули у водно-спиртовий шар прийомного середовища.

3.5. Обґрунтування технологічних властивостей та складу оболонок капсул в технології ЛХСК, одержаних у двошаровому прийомному середовищі

Вихідною величиною є розуміння, що масові співвідношення фази жирового умісту та фази водного розчину AlgNa будуть визначати загальну величину густини капсули ($\rho_{\text{капсули}}$), яка буде визначатися за формулою:

$$\rho_{\text{капсули}} = \rho_{\text{ж.ум.}} \cdot V_{\text{ж.ум.}} + \rho_{\text{ст.}} \cdot V_{\text{ст.}}, \quad (3.87)$$

Де $\rho_{\text{капсули}}$, $\rho_{\text{жирового умісту}}$, $\rho_{\text{стінки}}$ – густина капсули, жирового умісту, стінки;

$V_{\text{жирового умісту}}$, $V_{\text{стінки}}$, $V_{\text{капсули}}$ – об'єм жирового умісту, стінки, капсули. Густина стінки капсули є складною величиною та розраховується як:

$$\rho_{\text{оболонки}} = 2 \cdot (\rho_{\text{води}} + \rho_{\text{AlgAc}}) \quad (3.88)$$

Де $\rho_{\text{капсули}}$, $\rho_{\text{жирового умісту}}$, $\rho_{\text{води}}$ – густина капсули, жирового умісту, води;
 $V_{\text{жирового умісту}}$, $V_{\text{стінки}}$, $V_{\text{капсули}}$ – об'єм жирового умісту, стінки, капсули.

З аналізу виразу (3.89) є очевидним, що прогнозоване значення $\rho_{\text{капсули}}$ буде відповідати наступній умові:

Крайні значення нерівності (3.90) не відповідають умовам технології, оскільки за цих умов існування форми капсули не є можливим за фізичною сутністю, а за $V = 0$ крапля AlgNa набуває стану гранули, що суперечить інноваційному задуму.

Є очевидним, що доцільним є збільшення $\rho_{\text{капсули}}$, що можливе залученням до технологічного процесу додаткової третьої речовини зі значенням $\rho \gg \rho_{\text{капсули}}$, яка повинна бути введена в одну із фаз капсули. Досліджено можливість

використання у технології приготування водного розчину AlgNa цукру білого ($\rho_{\text{цукру білого}} = 1580,0 \text{ — } \frac{\text{кг}}{\text{з}}$) [156], додавання якого здатне підвищити густину оболонки м

проти густини олії в інтервалі концентрації $0,01\% < C_{\text{цукру білого}} < 40,0\%$ у 1,23 разів.

Одночасно є технологічна можливість регулювання співвідношення «оболонка – внутрішній жировий уміст» (табл. 3.11).

Таблиця 3.11

Густина розчинів AlgNa від концентрації цукру білого

($C_{\text{AlgNa}} = 1,0\%$; $t = 20^\circ\text{C}$)

Концентрація цукру білого, %	ρ розчину AlgNa, проти ρ олії з кг/м	$\Delta\rho = \rho$ водного розчину AlgNa – ρ жирового умісту, кг/м ³
0,01	997,0	71,0 ± 0,1
5,0	1019,0	93,0 ± 0,2
10,0	1038,0	112,0 ± 0,5
15,0	1054,0	128,0 ± 0,5
20,0	1080,0	154,0 ± 1,0
25,0	1104,0	178,0 ± 1,5
30,0	1126,0	200,0 ± 1,5
35,0	1148,0	222,0 ± 2,0
40,0	1176,0	250,0 ± 2,0

Таблиця 3.12

Густина ЛХСК ($C_{\text{цукру білого}}$ 5,0 – 40,0%; $t = 20^{\circ}\text{C}$) залежно від співвідношення «оболонка – внутрішній жировий уміст»

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

Із наведених даних є очевидним, що збільшення концентрації цукру білого є більше ефективним фактором зміни густини капсули, чим регулювання співвідношенням «оболонка – внутрішній жировий уміст» в інтервалі $(5 - 50) \div (95 - 50)$ мас.%/мас.%.

При цьому, «розбавлення» системи «AlgNa – вода» цукром білим призводить до зміни пружності гелів оболонки і є фактором зміни текстурних

властивостей ЛХСК. Встановлено закономірності формування пружних властивостей оболонки за різного вмісту цукру білого (табл. 3.13).

Таблиця 3.13

Склад модельних систем «вода – AlgNa – цукор білий»

№ зразка	Концентрація рецептурних компонентів, %		Частка води, %
	AlgNa / цукор білий (до води), %, (рис. 3.28 а)	AlgNa / вода, % (рис. 3.28 б)	
1 (контроль)	1,0* / 0,0	1,0 / 99,0	99,0
2	1,1* / 10,0	1,1 / 88,9	88,9
3	1,2* / 20,0	1,2 / 78,8	78,8
4	1,3* / 30,0	1,3 / 68,7	68,7
5	1,4* / 40,0	1,4 / 58,6	58,6

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

Порівняльне співставлення модулів пружності модельних систем «вода – AlgNa – цукор білий» – крива 2, «вода – AlgNa» – крива 1 (рис. 3.25) підтвердило наростання пружних властивостей за відносного збільшення концентрації AlgNa та формування більш пружного гелю (крива 1, рис. 3.26) зі збільшенням концентрації цукру білого.

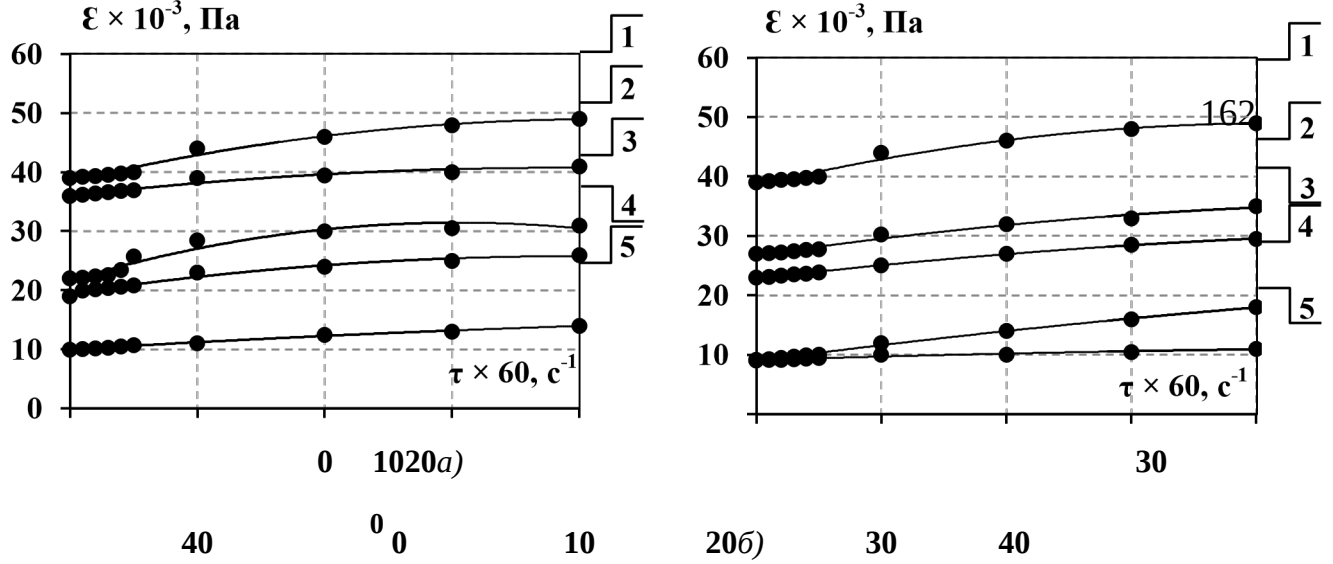


Рис. 3.25. Піддатливість модельних систем на основі AlgNa (концентрація

2+ 0,048%): а) системи «вода – AlgNa 1,0 % – цукор білий» за концентрації іонів Са цукру білого, %: 1, 2, 3, 4, 5 – 0,0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0 відповідно; б) системи «вода – AlgNa 1,0 %» за концентрації AlgNa, %: 1, 2, 3, 4, 5 – 1,0; 1,1; 1,2; 1,3;

1,4 відповідно

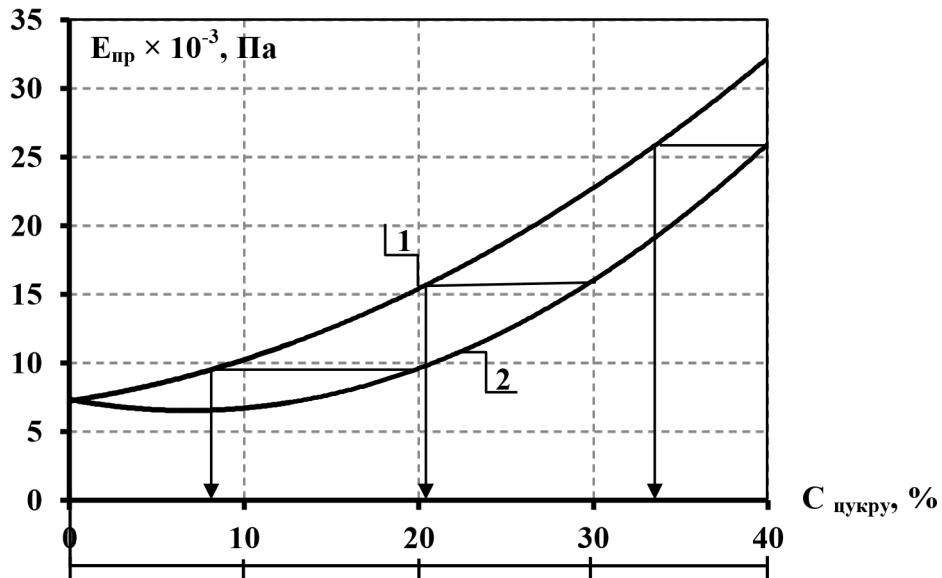


Рис. 3.26. Модуль пружності (E) модельних систем ($C_{пр Ca^{2+}} = 0,048 \%$, $C_{AlgNa} = 1,0 \%$) за вмісту цукру білого 10,0...40,0%: 1 – «вода – AlgNa»; 2 – «вода – AlgNa – цукор білий» відповідно

При цьому, важливим є концентрація сухих речовин, а саме цукру білого, у рецептурному розчині AlgNa. Модельні гелі Alg_2Ca з концентрацією $C = 20,0 \dots 40,0$ % відповідають діапазону модулю миттєвої пружності $E_{np.} = (10,0 \dots 21,5) \times 10^3$ Па.

Співставлення залежностей двох побудованих ліній тренду 1, 2 дозволяє стверджувати, що фактичний вміст цукру білого 40,0 % впливає на властивості сітки гелю та проявляє характерні пружні властивості гелю у чистому розчиннику з концентрацією AlgNa $C = 2,28 \pm 0,05$ %. Експериментальні дані свідчать, що збільшення концентрації цукру білого у рецептурному складі суміші альгінат-кальцієвої оболонки капсули утворює сітку гелю з відносно зниженими показниками пружності, а цукор білий виконує пластифікуючу функцію по відношенню до гелю Alg_2Ca .

Підвищення концентрації AlgNa у рецептурі оболонок капсул як компенсуючий фактор пластифікуючої дії цукрів, продиктовано також для капсул з дім необхідністю забезпечення коефіцієнта форми аметром $(6 \dots 12) \times 10$ $K_\phi \approx 0,9 \dots 1,0$. Тому, одночасне зростання концентрації цукру білого (як пластифікатора в органолептичному відчутті) та AlgNa (як фактора забезпечення K_ϕ) є технологічно виправданим та обґрунтованим.

3.6 Вивчення впливу технологічного прийомного середовища на структурно-механічні властивості оболонок

Необхідністю виробництва ЛХСК з розмірними характеристиками $d = (6 \dots 12) \times 10^{-3}$ м призвела, порівняно з технологією капсулювання у середовищі повітря, до відносного ускладнення технологічного процесу та складу прийомного середовища, результатом чого є певний вплив на характеристика ЛХСК.

Олія дезодорована верхньої фази двошарового прийомного середовища може проникати у стінку капсули, а водно-спиртовий розчин Ca^{2+} потенційно характеризується дегідратуючою здатністю та зміною властивостей оболонки.

Вплив прийомного технологічного середовища на властивості стінок досліджували в модельних системах шляхом витримки гелів Alg_2Ca за стехіометричного співвідношення Alg- та Ca^{2+} ($C_{\text{AlgNa}} = 1,0 \dots 1,5\%$) у прийомних середовищах за співвідношення «гель : середовище» як 1 : 50 (г/г). На рис. 3.27 та 3.28 представлено динаміку маси гелю Alg_2Ca ($C_{\text{AlgNa}} = 1,0$ та $1,5\%$ відповідно) залежно від концентрації етанолу.

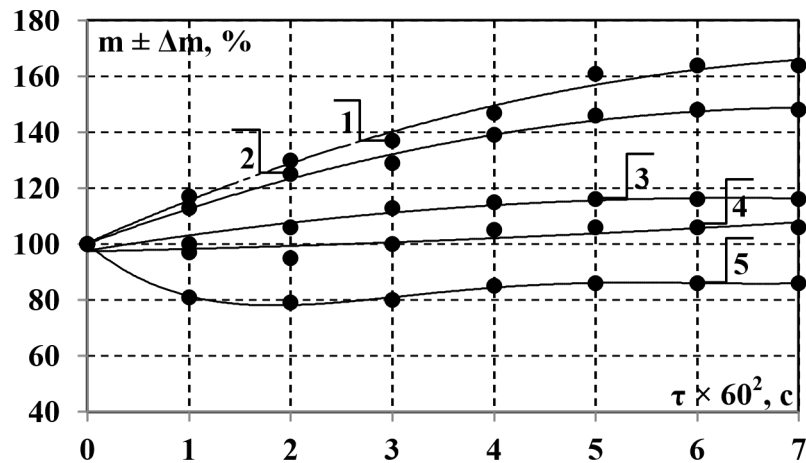


Рис. 3.27. Динаміка маси ($m \pm \Delta m, \%$) гелів Alg_2Ca ($C_{\text{AlgNa}} = 1,0\%$) у водно-спиртовому середовищі Ca , за концентрації етанолу, об. %: 1 – 10,0; 2 – 20,0; 3 – 30,0; 4 – 40,0; 5 – 50,0 відповідно

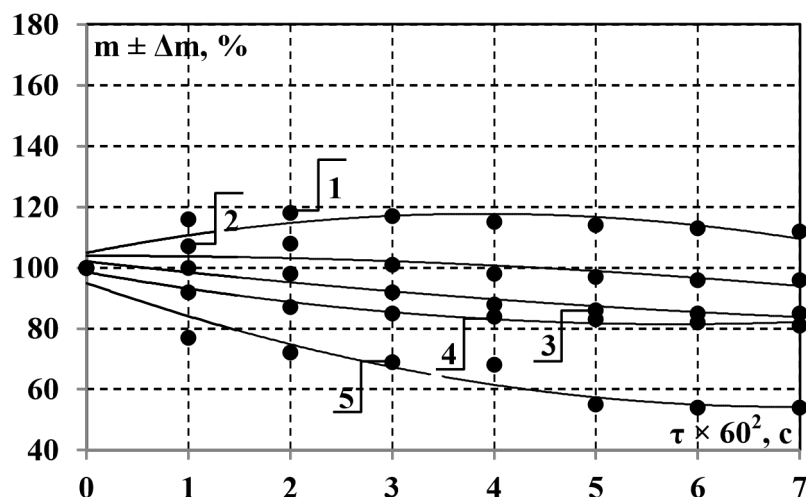
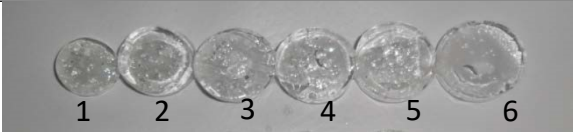

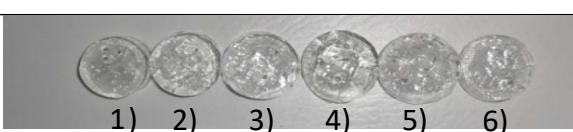


Рис. 3.28. Динаміка маси ($m \pm \Delta m$, %) гелів Alg_2Ca ($C_{\text{AlgNa}} = 1,5\%$) у водно-спиртовому середовищі Ca^{2+} , за концентрації етанолу, об.‰: 1 – 10,0; 2 – 20,0; 3 – 30,0; 4 – 40,0; 5 – 50,0 відповідно

Видно, що зміна маси гелів Alg_2Ca відбувається у різновекторному напрямі. Це, вірогідно, пов'язано з властивістю етанолу виступати дегідратором обводнених гелів за підвищених концентрацій та сприяти сольватації гелеподібної системи за низьких концентрацій [296].

Встановлено, що зразки гелів Alg_2Ca змінюють свою геометричну форму під впливом етанолу. Є очевидним, що вода та водно-спиртові розчини не забезпечують сталих розмірних характеристик капсул ЛХС та не можуть без додаткових умов бути використані як середовище їх зберігання.

Експериментально встановлено, що динаміка ($m \pm \Delta m$) модельних гелів Alg_2Ca за концентрації AlgNa 1,0 % та 1,5 %, які витримувалися протягом $\tau = 6 \times 3600$ с в олії соняшниковій за температури 20°C характеризується маловараженою динамікою, що пов'язано зі структурою гелів Alg_2Ca та їх нездатністю вивільнення вільної вологи у гідрофобне середовище.

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

$C_{\text{er}} = 40 \text{ об.}\%$; $\tau = 1, 2, 3, 4, 5, 6 -$ $(0 \dots 6) \times 3600 \text{ с}$ відповідно	
$C_{\text{er}} = 50 \text{ об.}\%$; $\tau = 1, 2, 3, 4, 5, 6 -$ $(0 \dots 6) \times 3600 \text{ с}$ відповідно	

Рис. 3.29. Фотомоніторинг динаміки ($\tau = 5 \text{ год.}$) розмірних характеристик гелю Alg_2Ca ($C = 1,0 \%$) у водно-спиртовому розчині за концентрації спирту, об. %: 1 – 10,0; 2 – 20,0; 3 – 30,0; 4 – 40,0; 5 – 50,0 відповідно

Введення технологічних концентрацій цукру білого за загального збереження тренду призводить до менш виражених за інтенсивністю змін.

Зберігання у водно-спиртовому розчині призводить до зміни як розмірних характеристик, так й структури оболонок для дослідних концентрацій AlgNa $C = 1,0$ та $1,5 \%$ відповідно (рис. 3.29).

Наведені дослідження дозволили обґрунтувати параметри та умови одержання кінцевої продукції. Визначено, що сталі фізичні та органолептичні показники готового продукту будуть одержані за умови використання у якості середовища зберігання для ЛХСК олії дезодорованої за обґрунтованих температур зберігання. За характеристикою середовища зберігання – олія дезодорована – параметри зберігання співпадають для ЛХСК, одержаних як у середовищі повітря, так і у двошаровому прийомному середовищі.

Висновки за розділом 3

1. Одержані теоретичні та аналітичні моделі процесу капсулоутворення екструзією у середовищі повітря та олії дезодорованої дозволили розробити та обґрунтувати фізичні моделі утворення термодинамічної стабільної капсули з внутрішнім жировим умістом та запропонувати технічні рішення пристроїв та вузлів пристроїв для

капсулювання гідрофобних речовин із врахуванням визначених параметрів та значущих факторів технологічного процесу.

2. Обґрунтовано та розроблено моделі технологічних процесів одержання термодинамічно стабільних капсул на основі оболонкоутворювача AlgNa

з внутрішнім жировим умістом. Аналітично розраховано час (τ) перебування квазістабільної капсули у прийомному технологічному середовищі Ca, що забезпечує одержання капсульованої продукції згідно інноваційного задуму з високими товарознавчо-технологічними характеристиками.

3. Визначено раціональні параметри одержання харчової продукції капсульованої з внутрішнім жировим умістом, розроблено принципові технологічні схеми їх одержання шляхом екструзії у середовищі повітря та олії дезодорованої.

4. Досліджено аналітичні моделі капсулоутворення системи «ЛХС – Alg₂Ca», що дозволило встановити доцільність екструзії робочих рідинучасників технологічного процесу вертикально зверху-вниз, із використанням принципу «труба в трубі». Доведено необхідність циркульвисьового обертання сформованої квазістабільної капсули у прийомному середовищі розчину Ca

5. Визначено, що основними умовами формування термостабільної капсули з внутрішнім жировим умістом є забезпечення заданої густини розчинівучасників з метою формування квазістабільної капсули у середовищі олії, перетині кордону «олія – водно-спиртовий розчин Ca²⁺» з наступним гелеутворенням системи-оболонки та формуванням заданих товарознавчо-технологічних властивостей напівфабрикатів.

6. Аналітичними дослідженнями системи «капсула – прийомне середовище» науково обґрунтовано умови перебігу технології капсулоутворення, доведено, що за концентрації цукру білого $C_{\text{цукру білого}} =$

23,0% капсули характеризуються заданою пружністю ($E_{np} = 11,0 \times 10^3$ Па) з високими стабільними органолептичними показниками.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Шпичак О. С. Обґрунтування вибору гелеутворювача при розробці складу гелю для застосування в спортивній медицині // Вісник фармації. 2012. № 4. С. 7–11.
2. Толстогузов В. Б. Новые формы белковой пищи (технологические проблемы и перспективы производства) // Агропромиздат. Москва, 1987. 303 с.
3. Ребиндер П. А. Структурообразование в белковых системах // Наука, 1974. 268 с.
4. Козлов С. Г. Физико-химические основы получения гелеобразных продуктов // Пищевые ингредиенты: сырье и добавки, 2004. № 2. С. 88–91.
5. Спосіб одержання структурованого продукту, що імітує солоне рибне філе: пат. на винахід 45032 Україна, МПК А 23 J 1/00 / Пивоваров П. П., Бреславець Т. В.; № 2001031598; заявл. 07.03.2001; опубл. 15.03.2002, Бюл. № 4.
6. Спосіб одержання структурованого продукту з ізольованих білків гідробіонтів: пат. на винахід 44450 Україна, МПК А 23 J 1/04 / Пивоваров П. П., Бреславець Т. В.; № 2001031597; заявл. 07.03.2001; опубл. 15.02.2002. Бюл. № 4.
7. Пивоваров Є. П. Наукове обґрунтування технології структурованої харчової продукції методом іотропного гелеутворення // автореферат; Х. 2014. 44 с.
8. Спосіб одержання пластичної кондитерської кремово-збивної маси: пат. на винахід 106859 Україна, МПК А 23 G 3/52 (2006.01), А 21 D 13/08 (2006/01) / Неклеса О. П., Горальчук А. Б., Омельченко С. Б., Гринченко О. О.; № а201314677; заявл. 16.12.2013; опубл. 10.10.2014, Бюл. № 19.

9. Спосіб одержання харчового гранульованого продукту: пат. на винахід 103277 Україна, МПК А 23 L 1/05 (2006.01), А 23 Р 1/02 (2006.01) / Неклеса О. П., Мороз О. В., Нагорний О. Ю., Пивоваров Є. П.; № а201209081; заявл. 23.07.2012; опубл. 25.09.2013, Бюл. № 18.

10. Неклеса О. П., Гринченко О. О., Янчева М. О., Гринченко Н. Г. та ін.

Актуальні проблеми використання мікроінгредієнтів в технології харчової продукції // Химия, био- и нанотехнологии, экология и экономика в пищевой и косметической промышленности: сб. материалов 1-й междунар. науч.-практ. конф. 10-13 июня 2013 г. Щелкино, 2013. С. 256–261.

11. FMC Bio Polymer [Електроний ресурс]. Режим доступу: www.Novamatrix.biz.

12. Технологии и продукты здорового питания. Функциональные пищевые продукты // Обзорная информация МГУПП, 2010. 204 с.

13. Филлипс Г. О., Вильямс П.А. Справочник по гидроколлоидам. СПб.: ГИОРД, 2006. 536 с.

14. Полищук Т. С., Ткачук И. О., Скрипник Ю. В. Гелеобразователи в фармации. Альгинаты // МИУАНМ. 2011. № 2. С. 78–80.

15. Неклеса О. П., Коротаєва Є. О., Пивоваров П. П., Пивоваров Є. П. Науково-практичні принципи капсулювання технологічних систем гідрофобного походження // Повноцінне харчування: інноваційні аспекти технології, енергоефективного виробництва, зберігання та маркетингу: колективна монографія / за ред. проф. Євлаш В. В., проф. Потапова В. О., проф. Савицької Н. Л. Х.:

ХДУХТ, 2015. Ч. 2. С. 343–360.

16. Неклеса О. П., Нагорний О. Ю., Пивоваров Є. П. Закономірності одержання соусів томатних капсульованих залежно від технологічних

властивостей системи // Продовольча індустрія АПК України. Київ, 2014. № 1. С. 33–37.

17. Неклеса О. П., Пивоваров Є. П., Кондратюк Н. В., Гринченко О. О. Технологія одержання капсульних форм пробіотичних мікроорганізмів // Інститут вірусології ім. Д.К. Заболотного НАН України. Київ, 2014. № 69. С. 35–40.

18. Неклеса О. П., Мороз О. В., Міронов О. Ю. Сучасні тенденції у виробництві капсульованої продукції // Розвиток харчових виробництв, ресторанного та готельного господарств і торгівлі, проблеми, перспективи, ефективність: Міжнар. наук.-практ. конф., 22 травня 2014 р. / Харк. держ. ун-т харч. та торг. Х.: ХДУХТ, 2014. Ч. 1. 343 с.

19. Seamless alginate capsules: пат. на винахід 20110059165 США, МПК А1А61К35/60, А61К9/48, В01J13/20, А61Р3/02. АПК 424/451, 424/523, 264/4.3; заявл. 02.09.2010; опубл. 10.03.2011. 15 с.

20. Пивоваров П. П., Неклеса О. П., Нагорний О. Ю. Инновационные технологии производства капсулированных продуктов // Продукты и ингредиенты / Мир пищевых ингредиентов. 2013. № 3. С. 24–25.

21. Рябець О. Ю., Пивоваров Є. П., Гринченко О. О. Наукові принципи технології аналогів ікри: монографія. Х.: ХДУХТ, 2010. 163 с.

22. Коротаєва Є. О. Технологія олії соняшnikової капсульованої та її використання у складі салатів // Автореферат. Х., 2016. 22 с.

23. Обертюхина И. А. Физико-химическая характеристика структурообразования и фазовых состояний в водных растворах полисахаридов клеточной стенки бурых водорослей // Автореферат. М., 2003. 23 с.

24. Allen, T. M. Drug Delivery System: Entering the Mainstream DOI: 10.1126 (Science 303 1818 (2004) // International Journal of Pharmaceutical Sciences and Business Management, 2013. Vol.1. Issue. 1. P. 104–107.

25. Nourbehesht N., Shekarchizadeh H., Soltanizadeh N. Investigation of stability, consistency, and oil oxidation of emulsion filled gel prepared by inulin and rice bran oil using ultrasonic radiation // *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018. V. 42. P. 585–593.

26. Неклеса О. П., Пивоваров Є. П., Степанькова Г. В. та ін. Наукові основи технологій харчової продукції лікувально-профілактичного призначення, одержаної шляхом акумуляції функціональних інгредієнтів // *Наукові праці Національного університету харчових технологій*. 2017. Т. 23. № 5(2). С. 131–141.

27. Неклеса О. П., Коротаєва Є. О., Пивоваров П. П. Виробництво капсульованих рослинних олій як продукту лікувально-профілактичної дії // *Проблеми формування здорового способу життя у молоді: VIII Всеукр. наук.-практ. конф. молодих учених та студ. з міжнар. участю, 10–11 листопада 2015 р. Одеса: ОНАХТ, 2015. С. 174–175.*

28. Неклеса О. П., Парфілова М. М., Степанькова Г. В. Прискорена технологія хлібобулочних виробів із підвищеним вмістом харчових волокон // *Інноваційні технології розвитку у сфері харчових виробництв, готельноресторанного бізнесу, економіки та підприємництва: всеукр. наук.-практ. конф. молодих учених і студентів, 07 квітня 2016 р. / Харк. держ. ун-т харч. та торг. Х.: ХДУХТ, 2016. С. 70.*

29. Ковалева Е. А. Научное обоснование использования водорослевого геля при производстве структурированных кондитерских изделий [Электронный ресурс]: <http://www.scienceforum.ru/2013/181/4009>.

30. Плотнікова Р. В. Розробка технологічного процесу виробництва напівфабрикатів для десертної продукції // *Харчова наука і технологія*, 2011. № 2 (15). С. 77–82.

31. Гринченко О. О., Неклеса О. П., Міронов О. Ю. Удосконалення технології начинок для борошняних кондитерських та кулінарних виробів // *Продовольча індустрія АПК*. 2015. №. 1. С. 25–32.

32. Encapsulation compositions: пат. на винахід 6652895 США, МПК А 23 L 1/22, А 23 G 3/00 / McCormick & Co., Porzio Michael A., Popplewell Levis M.; № 10/142882; заявл. 13.05.2002; опубл. 25.11.2003. 33. Способ производства пищевой зернистой икры и подобных продуктов: пат на винахід 228521 Росія, МПК А 23 L 1/212. / Несмеянов А. Н., Рогожин С. В., Слонимский Г. Л., Толстогузов В. Б., Ершова В. А.; ИНЭОС РАН. 1; заявл. 02.02.68; опубл. 08.10.68. Бюл. № 3.

34. Неклеса О. П., Коротаєва Є. О., Степанькова Г. В. Technology of manufacture of innovative fat-and-oil products of increased nutritional value: монографія. Х.: ХДУХТ, 2016. 91 с.

35. Неклеса О. П., Нечепуренко К. Б., Пивоваров П. П. Дослідження стійкості термостабільних твердих емульсій // Сучасні напрямки технології та механізації переробних і харчових виробництв. Вісник ХНТУСГ ім. П. Василенка. Х.: ХНТУСГ, 2012. Вип. 131. С. 261–265.

36. Неклеса О. П., Пивоваров Є. П., Нагорний О. Ю. Технологія соусів томатних капсульованих: монографія. Х. ХДУХТ, 2015. 120 с.

37. Способ получения твердой эмульсии и твердая эмульсия: пат. на винахід Російської Федерації 2545043 Росія, МПК А 23 D 9/00 (2006.01) // Неклеса О. П., Нечепуренко К. Б., Пивоваров П. П.; № 20123156167/13; заявл. 16.12.2013; опубл. 27.03.2015, Бюл. № 13.

38. Способ получения пищевого продукта в капсулах: пат. на винахід А 23 L 1/325. / Захарчук А. В. , Гневушев 2129809 Россия, МПК Е. Г. , Арутюнян А. А.; № 98107294/13; заявл. 21.01.98; опубл. 10.05.99.

39. Рогов И. А., Антипова Л. В. Химия пици. М.: Колос, 2000. – 384 с.

40. Tsuchida E., Takeoka S. Interpolymer complexes and the ionconductance in: *Macromolecular complexes in chemistry and biology* // Springer: Berlin, 2014. P. 183–213.
41. Махеева Е.Е. Амфифильные полимерные системы : переход клубок – глобула (коллапс) и абсорбционные свойства: диссер... доктора физ-мат. наук: 02.00.06.: М., 2003. 304 с.
42. Klingsberg A., Piccinini P. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* // New York: Wiley, 1985. V.7. P. 514.
43. Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р., Филиппова О. Е. Физика в мире полимеров // *Высокомолекулярные соединения*, 2000. Т. 42. № 12. С. 2328–2352.
44. Fakharian, M. H. et al. Effects of κ -carrageenan on rheological properties of dually modified sago starch: towards finding gelatin alternative for hard capsules // *Carbohydrate polymers*. 2015.V. 132. P. 156–163.
45. Постнова И.В., Picnecee L. Lindman B., Association and segregation in aqueous polymer /surfactant mixtures: Similarities and differences // *Adv. Colloid Interface Sci*, 1992. V. 41. P. 149–178.
46. Braccini I., Grasso R. P., Perez S. Conformational and configuration alfeatures of acidic polysaccharides and their interactions with calciumions: amolecular model in gin vestigation // *Carbohydrate Research*. 2009. Vol. 317. № 13. P. 119–130.
47. Неклеса О. П., Нагорний О. Ю., Пивоваров Є. П. Вплив ультразвукової модифікації на реологічні характеристики розчинів полісахаридів в технології капсульованої продукції // *Східно-Європейський журнал передових технологій*. 2013. № 5/10 (65). С. 26–29.
48. Dauncey, M. J. Nutrition, genes, and neuroscience: implications for development, health, and disease // *Diet and Exercise in Cognitive Function and Neurological Diseases*. 2015. P. 1–13.

49. Козлов С. Г. Физико-химические основы получения гелеобразных продуктов // Пищевые ингредиенты: Сырье и добавки, 2004. № 2. С. 88–91.

50. Neklesa O., Korotayeva E., Pivovarov P., Troshchyi T. Technological levers control the properties of two-layer environment, the formation of thermostable capsules with the fat content // Ukrainian Food Journal. 2014. Vol. 3, Iss. 4. P. 566–576.

51. Неклеса О. П., Пивоваров Е. П., Городничая А. В. Теоретические аспекты изучения полимеризационных процессов при формировании полисахаридных гидрогелей с аминокислотами // Нові рішення в сучасних технологіях / Вісник НТУ «ХПІ». Х.: НТУ «ХПІ», 2017. № 53 (1274). С. 60–64.

52. Неклеса О. П., Коротаева Е. А., Пивоваров П. П. Новые полуфабрикаты капсулированных растительных жиров на основе ионотропных полисахаридов // Наука о питании: технологии, оборудование и безопасность пищевых продуктов: сб. материалов междунар. науч.-практ. конф. / Саратовский гос. аграрн. ун-т им. Н.И. Вавилова. Саратов, 2013. С. 92–93.

53. Неклеса О. П., Коротаева Є. О., Пивоваров П. П., Вовк В. С. Перспективи використання альгінату натрію в технологіях напівфабрикатів для борошняних кондитерських виробів // Розвиток харчових виробництв, ресторанного та готельного господарств і торгівлі, проблеми, перспективи, ефективність: Міжнар. наук.-практ. конф., 18 травня 2017 р. / Харк. держ. ун-т харч. та торг. Х.: ХДУХТ, 2017. Ч. 1. С. 33-34.

54. Усов А. И. Альгиновые кислоты и альгинаты: методы анализа, определение состава и установления строения // Успехи химии. 1999. № 68 (11). С. 1050–1061.

55. Неклеса О. П., Коваленко А. А., Михайлов В. М., Пивоваров П. П. Технологічні аспекти створення продукції з емульсійною структурою на основі стабілізаційних систем з використанням іонотропних полісахаридів // Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного

господарства і торгівлі: зб. наук. праць / Харк. держ. ун-т харч. та торг. Харків: ХДУХТ, 2010.

Вип. 2 (12). С. 107–114.

56. Пивоваров Є., Пивоварова О., Гринченко О. Наукове прогнозування закономірностей структуроутворення системи натрію альгінат–кальцію сульфат–вода // Товари і ринки. 2010. №. 1. С. 52–62.

57. Preparation of caviar-like compositions: пат. На винахід 5397590 США, 7 A 23 L 1/328. / George W. Scott; № 08/215045; заявл. 21.03.1994; опубл. МПК

14.03.1995; НПК 426/98.

58. Salazar-López, E. I. Incorporation of Microcapsules in Pineapple Intercellular Tissue Using Osmotic Dehydration and Microencapsulation Method / E. I. Salazar-López et al. // Food and Bioprocess Technology. 2015. P. 1–8.

59. Neklesa O. Study of the permeability degree of the alginate-calcium tunic of capsule under condition of the use mixed ionotropic thermotropic gelation // Eureka: Life sciences. 2018. No. 2(14). Pp. 34–40.

60. Неклеса О. П., Гринченко О. О., Пивоваров П. П., Коротаєва Є. О. Технологічні передумови виробництва олій, жирів та їх сумішей капсульованих // Проблеми формування здорового способу життя у молоді: VIII Всеукр. наук.практ. конф. молодих учених та студ. з міжнар. участю, 09 листопада 2016 р. Одеса: ОНАХТ, 2016. С.

61. Пестина Г. О. Технологія реструктурованого напівфабрикату з дині // Автореферат. Х., 2009. 22 с. 62. Гелеобразные продукты, обогащенные кальцием и методы их при-

7 A 23 L 1/05. / D. L. Gordon,

готовления: пат. на винахід 6077557 США, МПК

K. S. Schwenn, A. N. Ryan et al.; General Mill Inc.; № 09/197214; заявл. 20.11.98; опубл. 20.06.00, НПК 426/573.

63. Мороз О. В., Пивоваров Е. П., Неклеса О. П. Исследование процесса гранулирования с целью создания полуфабриката для сладких блюд // Научные ведомости Белгородского государственного университета. 2013. Т. 25. №. 24 (167). С. 125–130.

64. Пивоварова О. П. Технологія реструктурованих напівфабрикатів на основі печериць // Автореферат.: Х. 2009. 22 с.

65. Урьев Н. Б., Талейсник М. А. Пищевые дисперсные системы (физико-химические основы интенсификации технологических процессов) / М.: Агропромиздат, 1985. 296 с.

66. Мороз О. В., Пивоваров Е. П., Трощій Т. В. Визначення закономірностей формування змішаних драглів на основі систем альгінат натріюкарагінан // Харчова наука і технологія. 2011. №. 4. С. 58–59.

67. Юдіна Т. І. Наукове обґрунтування технологій структурованої кулінарної продукції з використанням концентратів сколотин : дис. докт. техн. наук
05.18.16. К.: КНТЕУ, 2016. 359 с.

68. Пасічний В. М., Ястреба Ю. А. Дослідження структурно-механічних властивостей гелів альгінатів для виробництва м'ясних та м'ясомістких продуктів // Науковий вісник Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій імені С. З. Їжицького, 2013. Т. 15. №. 3. С. 12–18.

69. Мороз О. В. Наукове обґрунтування змішаного драглеутворення в технологіях термостабільних начинок // Нові технології продуктів харчування. 2013. С. 42.

70. Пестина А.А. Научное обоснование рецептурного состава реструктурированного полуфабриката из дыни // ХГУПТ. 2006. С. 97–103.

71. Encapsulated of flavorings: пат. на винахід 6902751 США, МПК⁷ А 23 L 1/22. / Symrise GmbH & Co., B. Schleifenbaum, J. Uhlemann, K.-H. Renz, R. Pinto, O. Safronchik, T. Sedlov, M. Selkha; № 09/707270; заявл. 06.11.2000; опубл. 07.07.2005.

72. Неклеса О. П., Пивоваров Є. П., Городнича А. В., Коротаєва Є. О. Обґрунтування технології виробництва капсульованих рослинних жирів для борошняних кондитерських виробів // Інноваційні технології розвитку у сфері харчових виробництв, готельно-ресторанного бізнесу, економіки та підприємництва: всеукр. наук.-практ. конф. молодих учених і студентів, 02 квітня 2015 р. / Харк. держ. ун-т харч. та торг. Х.: ХДУХТ, 2015. С. 11.

73. Caviar alternative and method of making same: пат. на винахід 6770311 США, МПК⁷ А 23 L 1/05. / Sarkis Alamian, Gagik Gevorgyan; № 10/196871; заявл. 15.06.2002; опубл. 03.08.2004; НПК 426/98.

74. Production of artificial caviar – like fish spawn utilizing cuttlefish ink: пат. на винахід 2000-004844 Японія, МПК⁶ А 23 L 1/328, А 23 L 1/325. / Mikami Susumu; № 10-171487; заявл. 18.06.1998; опубл. 11.01.2000.

75. Методы приготовления гелеобразных продуктов, обогащенных ка7 A 23 L 1/05. / D. L. Gordon, льцием: пат. на винахід 6444252 США, МПК К. S. Schwenn, A. N. Ryan et al.; General Mill Inc.; № 09/596512; заявл. 19.06.00; опубл. 03.09.02, НПК 426/573.

76. Спосіб одержання начинок для борошняних кондитерських та кулінарних виробів: пат. на корисну модель 117737 Україна, МПК А 23 L 21/10 (2016.01), А 23 G 3/34 (2016.01) / Неклеса О. П., Вовк В. С., Пивоваров Є. П.; № u201613507; заявл. 28.12.2016; опубл. 10.07.2017, Бюл. № 13.

77. Неклеса О. П., Гринченко О. О., Пивоваров П. П. Обґрунтування технології капсулювання оліє-жирової сировини для харчової продукції // Розвиток харчових виробництв, ресторанного та готельного господарств і торгівлі, проблеми, перспективи, ефективність: Міжнар. наук.-практ. конф., 18 травня 2017 р. / Харк. держ. ун-т харч. та торг. Х.: ХДУХТ, 2017. Ч. 1. С. 16–20.

78. Спосіб одержання желатинових капсул з вмістом жирової і водної фази: пат. на винахід 94959 С2 Україна, МПК А23Р1/04, А61К9/48. // Пивоваров П. П., Гринченко О. О., Пивоваров Є. П., Нагорний О. Ю; № а200901885; заявл.

03.03.2009; опубл. 25.06.2011., Бюл. № 12.

79. Оно F., Shinkai S., Watanabe H. High internal phase water/oil and oil/water gel emulsions formed using a glucose-based low-molecular-weight gelator // *New Journal of Chemistry*. 2018. V. 9. № 18. P. 42–45.

80. Файнлейб А., Пурикова О., Григорьева О., Бардаш Л. Полимеризированные высококонцентрированные эмульсии // *Полимерный журнал*, 2012. Т. 34. № 4. С. 315–328.

81. Пивоваров Є. П., Кондратюк Н. В. Перспективи використання капсульних структурованих продуктів у харчуванні // Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій. 2009. №. 36 (2). С. 194–199.

82. Garcia E., Gutierrez S., Nolasco H., Carreon L., Arjona O. Lipid composition of shark liver oil: effects of emulsifying and microencapsulation // *Eur. Food Res. and Technol*, 2006. V. 222. № 5–6. P. 697–701.

83. Капсулированные ароматические добавки для продуктов нового поколения // *Пищевая промышленность*, 2000. № 10. С. 18.

84. Zasyupkin D., Porzio M. Glass encapsulation of flavours with chemically modified starch blends // *Journal of Microencapsulation*, 2004. V. 21, № 4. P. 385–397.

85. Перцевой Ф. В. Разработка технологии получения икры белковой красной // Автореферат. М., 1983., 23 с.

86. Сидоров А. И., Манаенков О. В., Клингер Е. А., Савин А. В. Инкапсулированные микронутриенты как компоненты функциональных продуктов питания // Материалы международной научно-практической конференции «Технология и продукты здорового питания». Саратов: ФГОУ ВПО «Саратовский ГАУ», 2007. С. 106–109.

87. Oligosaccharide encapsulated mineral and vitamin ingredients: пат. на винахід 6468568 США, МПК⁷ А 23 L 1/09. / Steven J. Leusner, J. Lakkis, H. Van Lengerich Bernhard, T. Jarl; General Mills Inc.; № 09/5955244; заявл. 16.06.2000; опубл. 22.10.02.

88. Баранов В. С. Исследование некоторых механических свойств пищевых студней желатина и агароида: диссертация канд. техн. наук: 05.18.02 / М., 1965. 385 с.

89. Jonsdottir R., Bragadottir M., Armarson O. Oxidatively derived volatile compounds on microencapsulated fish oil monitored by solid-phase microextraction (SPME) // Journal of Food Sciences, 2005. V. 70, № 7. P. 433–440.

90. Partanen R., Hakala P., Sjoval O., Kallio H. Effect of relative humidity on the oxidative stability of microencapsulated sea buckthorn seed oil // Journal of Food Sciences, 2005. V. 70, № 1. P. E33–E43.

91. Sovilj Verica J. Primena mikroapsulacije prehrambenoj industriji // Prehramb. ind., 2000. V. 11, № 3–4. p. 51.

92. Неклеса О. П., Пивоваров Є. П., Тютюкова Д. О., Коротаєва Є.О. Наукові основи технологій харчової продукції лікувально-профілактичного призначення, одержаної шляхом акумуляції функціональних інгредієнтів // Наукові проблеми харчових технологій та промислової біотехнології в контексті Євроінтеграції: Міжнар. наук.-практ. конф., 7–8 листопада 2017 р. / НУХТ. К.:

НУХТ, 2017. С. 136–137.

93. Peake, N. J. Controlled Release of C-Type Natriuretic Peptide by Microencapsulation Dampens Proinflammatory Effects Induced by IL-1 β in Cartilage Explants // *Biomacromolecules*, 2015. Vol. 16, Issue 2. P. 104–107.

94. Pehlivanoğlu H. Oleogels, a promising structured oil for decreasing saturated fatty acid concentrations: Production and food-based applications // *Critical reviews in food science and nutrition*, 2017. P. 1–12.

95. Stable coated microcapsules: пат. на винахід 7097868 США, МПК⁷ А 23 L 1/302. / Y. Blatt, R. Pinto, O. Safronchik, T. Sedlov, M. Selkha; Bio-Dar Ltd.; № 09/935050; заявл. 23.08.2001; опубл. 29.08.2006.

96. Неклеса О. П., Мороз О. В., Пивоваров П. П., Плотнікова Р. В., Пивоваров Є. П. Дослідження взаємодії іонотропних полісахаридів у складі драгледодібних продуктів // *Східно-Європейський журнал передових технологій*. 2013. № 6/11 (66). С. 24–27.

97. Пивоваров Є. П., Мороз О. В., Гринченко О. О. Дослідження взаємодії іонотропних і термотропних полісахаридів у складі драгледодібних продуктів // *Східно-Європейський журнал передових технологій*. 2013. №. 6 (11). С. 24–27.

98. Юрьева М. С. Структурированные липиды в современном питании // *Вестник Нац. техн. ун-та «ХПИ»*. 2013. № 64 (1037). С. 175–181.

99. Неклеса О. П., Коротаєва Є. О., Нагорний О. Ю., Гринченко Н. Г. Технологія олії соняшникової капсульованої та її використання у складі салатів: монографія. Х.: ХДУХТ, 2015. 161 с.

100. Неклеса О. П., Коротаєва Є. О., Пивоваров П. П. Перспективи використання капсульованої жирової продукції в технологічних процесах // *Обладнання та технології харчових виробництв: темат. зб. наук. праць / Дон.*

нац. ун-т екон. і торг. ім. М. Туган-Барановського. Донецьк: ДонНУЕТ ім. М. ТуганБарановського, 2014. Вип. 32. С. 59–65.

101. Спосіб одержання капсул з внутрішнім умістом на основі жирів та отримана на його основі капсула: пат. на винахід 108807 Україна, МПК А 61 К 9/48, А 23 Р 1/04 / Неклеса О. П., Коротаєва Є. О., Пивоваров П. П.; № а201400713; заявл. 25.01.2014; опубл. 10.06.2015. Бюл. № 11.

102. Неклеса О. П., Пивоваров П. П., Шевцов А. В. Теоретичні аспекти використання жирових сумішей у технології капсулювання // Інноваційні технології розвитку у сфері харчових виробництв, готельно-ресторанного бізнесу, економіки та підприємництва: всеукр. наук.-практ. конф. молодих учених і студентів, 26 березня 2014 р. / Харк. держ. ун-т харч. та торг. Х.: ХДУХТ, 2014. С. 51.

103. Неклеса О.П., Коротаєва Є. О., Городнича А. В. Вдосконалено технології кондитерських виробів шляхом введення напівфабрикату капсульованого рослинного твердого жиру // Химия, био- и нанотехнологии, экология и экономика в пищевой и косметической промышленности: сб. материалов 3-й междунар.

науч.-практ. конф., 15–16 октября 2015 г. Щелкино, 2015. С. 256–260.

104. Неклеса О. П., Коротаєва Є. О., Пивоваров П. П., Гринченко О. О. Технологія напівфабрикатів капсульованих рослинних олій для виробництва борошняних кондитерських виробів // Здобутки та перспективи розвитку кондитерської галузі: Міжнар. наук.-практ. конф., 9 вересня 2015 р. / Нац. ун-т харч. технол. К.: НУХТ, 2015. С. 38–43.

105. Неклеса О. П., Коротаєва Є. О., Пивоваров П. П. Жири нового покоління для кулінарної продукції // Проблеми формування здорового способу життя у молоді: VII Всеукр. наук.-практ. конф. молодих учених та студ. з міжнар. участю, 4–5 листопада 2014 р. Одеса: ОНАХТ, 2014. С. 146–147.

106. Неклеса О. П., Пивоваров П. П., Коротаєва Є. О. Функціональнотехнологічні властивості капсульованих рослинних олій // Розвиток харчових виробництв, ресторанного та готельного господарств і торгівлі, проблеми, перспективи, ефективність: Міжнар. наук.-практ. конф., 14 травня 2015 р. / Харк.

держ. ун-т харч. та торг. Х.: ХДУХТ, 2015. Ч. 1. С. 341.

107. Здоба до тіста, спосіб одержання тіста та отриманий з нього виріб:

пат. на винахід 114736 Україна, МПК А 21 D 8/02, А 21 D 2/08, А 23 Р 10/30 / Неклеса О. П.; № а201505340; заявл. 02.06.2015; опубл. 25.07.2017, Бюл. № 14.

108. Шильман Л. З., Сімакова І. В., Камсуліна Н. В., Федак Н. В., Обозна І. Т. Жири у виробництві харчової продукції: монографія. Х.: ХДУХТ, 2016. 278 с.

109. Некрасов П. О., Плахотна Ю. М. Оптимізація процесу молекулярної дистиляції при отриманні жирів, збагачених діацилгліцеридами // Масложировая отрасль: технология и рынок, 2014. С. 50–51.

110. Восканян О. С., Паронян В. Х., Валитов З. О. Вопросы микрокапсулирования пищевых эмульсионных продуктов // Хранение и переработка сельхозсырья, 2013. № 8. С. 115–116.

111. Chaves K. F., Barrera-Arellano D., Ribeiro A. P. B. Potential application of lipid organogels for food industry // Food Research International, 2017. P. 62–72.

112. Степычева Н. В., Фудько А. А. Купажированные растительные масла с оптимизированным жирнокислотным составом // Химия растительного сырья, 2011. № 2. С. 27–33.

113. Неклеса О. П., Пивоваров П. П., Гринченко О. О. та ін. Организм человека и питание. Нутриенты пищевых продуктов: энциклопедия питания / Под ред. Черевко О. И. Х.: Мир книг, 2013. Т. 1–2. 351 с.

114. Терещук Л. В., Ивашина О. А. Технологические аспекты производства спредов функционального назначения // Техника и технология пищевых производств, 2012. №. 4 (27). С. 4–9.

115. Doan C. D. Internal and external factors affecting the crystallization, gelation and applicability of wax-based oleogels in food industry // Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2017. P. 42–52.

116. Бакулина О.Н., Некрасова Т.Э. Стратегический инструмент для новаций – функциональные ингредиенты / пищевые ингредиенты // Сырье и добавки, 2008. №2. С.51–53.

117. Кричковская Л. В., Белинская А. П., Жилиякова Е. Т. Обогащение жировых продуктов витаминами // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Медицина. Фармация, 2013. Т. 9. №. 4 (75). С. 47–55.

118. Нечаев А. П. Пищевые добавки: понятие, аспекты современного использования в пищевых технологиях, проблемы, тенденции развития // Пищевая промышленность, 1998. № 6. С. 12–15.

119. Jang A. Evaluation of canola oil oleogels with candelilla wax as an alternative to shortening in baked goods // Food chemistry, 2015. Т. 187. P. 525–529.

120. Martins A. J. Edible oleogels: an opportunity for fat replacement in foods // Food & function, 2018. V. 9. №. 2. P. 758–773.

121. Титов В. З. Биологическое обоснование применения полиненасыщенных жирных кислот семейства ω -3 в профилактике атеросклероза // Вопросы питания, 1999. № 3. С. 34–41.

122. Погожева А.В., Кондакова Н. М., Мальцев Г. Ю. Изучение состояния системы перекисного окисления липидов - антиокислительной защиты при использовании соевого масла у больных ишемической болезнью сердца и гипертонической болезнью // Вопросы питания, 2000. №6. С. 29–32.

123. Khatskevych Yu., Sherbakova T., Selytina G. Use of blended oils in mayonnaise production // НУХТ, 2016. Т. 22. № 4. С. 214–220.

124. Павлова А. А., Орловецкая Н. Ф., Орловецька Н. Ф. Новый подход к парентеральному питанию // Вид-во НФаУ, 2016. 656 с. [Электронный ресурс]: <http://dspace.nuph.edu.ua>.

125. Forest M. G. Wang Q. Zhou H. Free surface viscoelastic and liquid crystalline polymer fibers and jets // In: Advances in the flow and rheology of non-Newtonian fluids / Eds. Sigmer D.A. De Kee D. Chhabra R.P.B. N.Y.: Elsevier, 2009. P. 1069–1116.

126. L.P. Kazakova, Gundyrev A. A., Abaszade M. N. Dewaxing residual stock in inhomogeneous electric field // Chemistry and Technology of Fuels and Oils August, 1999, Vol. 15. No. 8. P. 555–558.

127. Нетреба А.А. Влияние электромагнитного поля на извлечение воска и воскоподобных веществ из подсолнечного масла и аппаратное оформление процесса // Наука и техника, 2014. № 12. С. 112–118.

128. Гюлушанян А.П. Разработка способа повышения полярных свойств сопутствующих веществ и технологии их удаления из растительных масел. : автореф. дис. на соискание ученой степени кан-та техн. наук: спец. 05.18.06 «Технология жиров, эфирных масел и парфюмерно-косметических продуктов». Краснодар, 2007. 23 с.

129. Большакова Л. С., Литвинова Е. В. Разработка технологии печеночно-растительной кулинарной продукции функционального назначения // Автореферат. О., 2014. 20 с.

130. Martinez I., Eide O., Oftad R. Correlation of chemical Parameters in Cod Mince and Surimi with the Surimi Quality // International Symposium in Seafood Quality Determination, 1986. № 11. P. 83–97.

131. Композиция для пудинга и способ его производства: пат. на винахід 2130730 Россия, МПК⁶ А 23 С 23/00. / Компаниец Л. А., Орлов А. С.; № 98105400/13; заявл. 26.3.98; опубл. 27.5.99, Бюл. № 15.

132. Способ производства корпусов сбивных конфет: пат. на винахід 1835244 СССР, МКИ³ А 236 3/00. / Иващенко В. Н., Катюкова Т. М., Висенина Е. Н.; № 4904964/13; заявл. 24.1.91; опубл. 23.8.95.

133. Семчиков Ю. Д. Высокомолекулярные соединения. М.: ИЦ «Академия», 2003. 368 с.

134. Николаева О. В., Будтова Т. В., Калюжная Л. М., Белькевич Н. Г., Власова Е. Н., Френзель С. Я. Межмолекулярные взаимодействия в смесях полуразбавленных растворов полиакриловой кислоты и эфиров целлюлозы // Высокомолекулярные соединения, 1999. Т. 41. № 7. С. 1176–1182.

135. Основы физики и химии полимеров. Под ред. В.Н. Кузнецова. М.: Высшая школа, 1977. 247 с.

136. Филиппова О. Е. Восприимчивые гели // Высокомолекулярные соединения, 2000. Т. 42. № 12. С. 2328–2352.

137. Гринченко Н. Г., Плотникова Р. В. Исследование сорбционной способности альгината натрия с целью регулирования состава солевой системы молока обезжиренного // Scientific Letters of Academic Society of Michal Baludansky, 2014. Vol. 2. № 5. P. 32–35.

138. Неклеса О. П., Коротаева Є. О., Пивоваров П. П. Розширення асортименту кулінарних страв шляхом використання капсульованих рослинних олій // Інноваційна технології в харчовій промисловості та ресторанному господарстві: Міжнар. наук.-практ. інтернет-конф., 12-14 листопада 2014 р. / Харк.

держ. ун-т харч. та торг. Х.: ХДУХТ, 2014. С. 69–70.

139. James Trefil. Cassel's Laws of Nature: an A–Z of Laws and Principles Governing the Workings of Our Universe, 2002. 578 с.

140. Плодоовочева галузь України – проблеми і перспективи конкурентоспроможності [Електронний ресурс] / режим доступу: <http://ua.textreferat.com/referat-9413-2.html>
141. Калорійність оливок. Хімічний склад та харчова цінність. [Електронний ресурс]/режим доступу: http://health-diet.ru/base_of_food/sostav/13669.php
142. Dr. David Harris, Pr. Stanley George Kailis, Establish protocols and guidelines for table olive processing in Australia, 2004. 04/136, <http://www.rirdc.gov.au>
143. Lanza B. and Marsilio. Olive texture during ripening // IV Multinational Congress on Electron Microscopy Veszprem (Hungary). Sep. 5–8. 1999.
144. Paterson P., Official Journal of the International Olive Council, 2016. No. 123.
145. Coimbra, M. A., Rodrigues, M. R., Garcia, E., and Catulo, L. D. Effect of lactic acid fermentation on cell wall polysaccharides of green table olives // In Proceedings of the 3rd International Symposium on Olive Growing; Acta Horticultura, 1999. 474(2), P. 595–599.
146. Coimbra, M. A., Waldron, K. W., Delgadillo, I., and Selvendran, R. R. Effect of processing on cell wall polysaccharides of green table olives // Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1996. 44(88). P. 2394–2401.
147. Імпорт консервованих оливок. Дослідження компанії «Бізнесексперт» [Електронний ресурс] / режим доступу: <http://www.foodmarket.spb.ua>.
148. Дослідження ринку маслин та оливок консервованих в Україні [Електронний ресурс] / режим доступу: <https://pro-consulting.ua/issledovanierynka/Issledovanie-rynka-konservirovannyh-olivok-i-maslin-Ukrainy-2013-god>.

149. ДСТУ 4492:2005. Олія соняшникова. Технічні умови. К.: Держспоживстандарт України, 2006. 22 с.

150. Постанова Ради (ЄС) № 834/2007 від 28 червня 2007 року стосовно органічного виробництва і маркування органічних продуктів та скасування Постанови (ЄЕС) № 2092/91 Рада Європейського Союзу, враховуючи умови Договору про заснування Європейської Співдружності, та, зокрема, Статті 37 даного Договору.

151. ДСТУ 4562:2008. Олія кокосова. Технічні умови постачання. К.: Держспоживстандарт України, 2008. 18 с.

152. Регламент комиссии (ЕС) № 28/2012 от 11 января 2012 года устанавливающий требования к сертификации импорта и транзита через Европейский союз некоторых комбинированных продуктов и вносящий изменения в Решение 2007/275/ЕС и Регламент (ЕС) № 1162/2009.

153. ДСТУ 7525:2014. Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості. К.: Держспоживстандарт України, 2014. 15 с.

154. ГОСТ 6709:1998. Вода дистиллированная. Технические условия. К.: Госстандарт Украины, 1998. 17 с.

155. ДСТУ 3583:2017. Сіль поварена харчова. Загальні технічні умови. К.: Міждержавний технічний комітет з стандартизації МТК 239, 2017. 18 с.

156. ДСТУ 4623:2006. Цукор білий. Технічні умови. К.: Держспоживстандарт України, 2007. 14 с.

157. ДСТУ 4221:2003. Спирт етиловий ректифікований. Технічні умови. К.: Держспоживстандарт України, 2004. 14 с.

158. ДСТУ ISO 972:2008. Перець стручковий червоний, цілий чи змелений (порошкоподібний). Технічні умови. К.: Держспоживстандарт України, 1997. 10 с.

159. ГОСТ 5904:2009. Изделия кондитерские. Правила приемки, методы отбора и подготовки проб. К.: Госстандарт Украины, 2009. 9 с.

160. ДСТУ 8756.21-89. Продукты переработки плодов и овощей. Методы определения жира. М. : Изд-во стандартов, 1989. 7 с.

161. ГОСТ 26668-85. Продукты пищевые и вкусовые. Методы отбора проб для микробиологических анализов. М. : Изд-во стандартов, 1985. 5 с.

162. ГОСТ 26669-85. Продукты пищевые и вкусовые. Подготовка проб для микробиологических анализов. М.: Изд-во стандартов, 1985. 9 с.

163. ГОСТ 26929-94. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб.

Минерализация для определения содержания токсичных элементов. М.: Изд-во стандартов, 1994. 12 с.

164. ГОСТ 32190:2013. Масла растительные. Правила приемки и методы отбора проб. К.: Госстандарт Украины, 2013. 10 с.

165. ДСТУ 4306:2004. Олія пальмова. Технічні умови. К.: Держспоживстандарт України, 2004. 15 с.

166. ДСТУ 4492:2005. Олія соняшникова. Технічні умови К.: Держспоживстандарт України. На заміну ДСТУ 4492:2005 з наданням чинності з 01.01.2019 року.

167. ДСТУ 7125:2009. Жир харчовий з риби. К.: Держспоживстандарт України, 2009. 12 с.

168. ДСТУ ISO 948:2007. Прянощі та приправи. Відбирання проб. К.: Держспоживстандарт України, 2007. 8 с.

169. ДСТУ ISO 5667:2007. Якість води. Відбір проб. Частина 18. Керування по відборі проб підземних вод. К.: Держспоживстандарт України, 2007.

10 с.

170. ДСТУ ISO 212-2002. Олії ефірні. Відбір проб (ISO 212:1973).). К.: Держспоживстандарт України, 2003. 8 с.
171. ДСТУ ISO 5555:2003. Жири та олії тваринні та рослинні. Відбір проб (ISO 555-1991). К.: Держспоживстандарт України, 2003. 28 с.
172. ДСТУ ISO 19.458:2015. Системи управління якістю. Основні положення та словник термінів (ISO 9000:2015, IDT). К.: Держспоживстандарт України, 2015. 25 с.
173. ГОСТ 11812:66. Масла растительные. Методы определения влаги и летучих веществ. М.: Изд-во стандартов, 1966. 5 с.
174. ГОСТ 5898:87. Изделия кондитерские. Методы определения кислотности и щелочности. К.: Госстандарт Украины, 1987. 22 с.
175. ДСТУ 4723:2003. Молоко та вершки сухі. Визначення масової частки сахарози. К.: Держспоживстандарт України, 2003. 16 с.
176. Скурихин И. М. О методах определения содержания минеральных веществ в продуктах / И. М. Скурихин // Вопросы питания, 1981. № 2. С. 10-15.
177. ГОСТ 5900:2014. Изделия кондитерские. Методы определения влаги и сухих веществ. М.: Стандартинформ, 2015. 16 с.
178. ГОСТ 5903-89. Методы определения сахара. М.: Стандартинформ, 2012. 23 с.
179. ГОСТ 28561-90. Продукты переработки плодов и овощей. Методы определения влаги и сухих веществ. М.: Стандартинформ, 2011. 10 с.
180. Арутюнян Н. С., Янова Л. И., Аришева Е. А. Лабораторный практикум по технологии переработки жиров / 2-е изд., перераб. и доп. М.: Агропромиздат, 1991. 160 с.
181. Ржехина В. П., Сергеева А. Г. Руководство по методам исследования, теххимическому контролю и учету производства в масложировой промышленности; Ленинград, 1969. Т. V. 502 с.

182. ГОСТ 25555.4-91. Продукты переработки плодов и овощей. Методы определения золы и щелочности общей и водорастворимой золы. Введ.

01.08.2002. М. Изд-во стандартов, 1991. 6 с.

183. ГОСТ 30627.1-98. Продукты молочные для детского питания. Метод измерения массовой доли витамина А (ретинола). Введ. 01.05.2002. М. Издво стандартов, 2001. 10 с.

184. ГОСТ 30627.5-98. Продукты молочные для детского питания. Метод измерения массовой доли витамина В1 (тиамина). Введ. 01.05.2000. М. Издво стандартов, 2001. 6 с.

185. ГОСТ 30627.6-98. Продукты молочные для детского питания. Методы измерений массовой доли витамина В2 (рибофлавина). Введ. 01.05.2000. М. Изд-во стандартов, 2001. 7 с.

186. ГОСТ 30627.2-98. Продукты молочные для детского питания. Методы измерений массовой доли витамина С (аскорбиновой кислоты). Введ. 01.05.2000. М. Изд-во стандартов, 2001. 9 с.

187. ГОСТ 30627.4-98. Продукты молочные для детского питания. Метод измерения массовой доли витамина РР (ниацина). Введ. 01.05.2000. М. Издво стандартов, 2001. 7 с.

188. ГОСТ 24556-89. Продукты переработки плодов и овощей. Методы определения витамина С. Введ. 01.01.90. М. Изд-во стандартов, 2003. 7 с.

189. Терябина В. И., Михеева Е. В., Слепченко Г. Б., Щукина Т. И. Совместное определение водорастворимых витаминов группы В и С // Современные проблемы науки и образования, 2014. № 2.

190. ДСТУ ISO 6558-2:2004 Фрукты, овощи и продукты переработки. Определение содержания каротина. Часть 2. Стандартные методы (ISO 6558-2:1992, IDT). К.: Держспоживстандарт України, 2005. 10 с.

191. Jones R.C., Sh. Sugie J., Weesburger J. H. Dietary β -carotene in rat models of gastrointestinal cancer // *Nutr.*, 1989. Vol. 119. N3. P. 508–514.

192. Young Andrew J., Gordon M. Antioxidant and prooxidant properties of carotenoids // *Arch. Biochem. AndBiophys*, 2001. N1. P.20–27.

193. King F. G. Ultracentrifugal analysis of changes in the composition of miofibrillar protein extracts obtained from fresh and frozen cod muscle // *Food Science*, 1966. № 61. P. 649–663.

194. ДСТУ 6045:2008. Фрукты, овощи и продукты переработки, консервы мясные и мясо-растительные. Метод определения рН. К.: Держспоживстандарт Украины, 2009. 12 с.

195. ГОСТ 25555.0-82. Продукты переработки плодов и овощей. Методы определения титруемой кислотности. Взамен ГОСТ 8756.15-70; Введ. 01.01.83. М. Изд-во стандартов, 2002. 4 с.

196. ДСТУ 4350:2004. Олії. Методи визначання кислотного числа (ISO 660: 1996, NEQ), К.: Держспоживстандарт України, 2004. 12 с.

197. ДСТУ ISO 3596:2004 Жири тваринні і рослинні та олії. Визначання вмісту неомильних речовин. Метод з використанням екстракції діетиловим ефіром (ISO 3596:2000, IDT), К.: Держспоживстандарт України, 2006. 11 с.

198. ГОСТ 5480-59. Масла растительные и натуральные жирные кислоты. Методы определения мыла (Олії рослинні і натуральні жирні кислоти. Методи визначання мила). Введ. 01.07.60. М. Изд-во стандартов, 2001. 5 с.

199. ДСТУ ISO 5508-2001 Жири та олії тваринні і рослинні. Аналізування методом газової хроматографії метилових ефірів жирних кислот (ISO 5508:1990, IDT). К.: Держспоживстандарт України, 2003. 14 с.

200. ДСТУ ISO 3960–2001. Жири та олії тваринні і рослинні. Визначення пероксидного числа. К.: Держспоживстандарт України, 2001. 11 с.

201. Авраменко В. Н., Есельсон В. Н., Заика А. А. Инфракрасные спектры пищевых продуктов // Издательство «Пищевая промышленность. М., 1974. 174 с.
202. Горальчук А.Б. Наукове обґрунтування технологій напівфабрикатів збивних для кулінарної та кондитерської продукції з поліфазною дисперсною структурою // Автореферат. Х.: ХДУХТ, 2016. 42 с.
203. Колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-2. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. М., 1989. 35 с.
204. Спосіб визначення кількості рідини в харчових продуктах: пат. на винахід 28618 Україна, МКИ G 0124/00. // Торяник О. І., Дьяков О. Г.; № 97073846; заявл. 29.12.1999, опубл. 16.10.2000, Бюл. № 5.
205. ДСТУ ISO 2173:2007 Продукти з фруктів та овочів. Визначення розчинних сухих речовин рефрактометричним методом (ISO 2173:2003, IDT). К.: Держспоживстандарт України, 2010. 11 с.
206. Бабіч О.В. Розробка технології безглютенового печива для хворих на целиацію // Автореферат. К.: НУХТ, 2006, 22 с.
207. Мирошник Ю. А., Медвідь І. М., Шидловська О. Б., Доценко В.Ф. Використання порошків калини, горобини та обліпихи в технології бісквітних напівфабрикатів. О.: ОНАХТ, 2015. Вип. 46. Т. 1. С. 166–170.
208. Горальчук А. Б., Пивоваров П. П., Гринченко О. О. Реологічні методи дослідження сировини і харчових продуктів та автоматизація розрахунків реологічних характеристик: навчальний посібник. Х.: ХДУХТ, 2006. 63 с.
209. Ратушный А. С., Топольник В. Г. Математико-статистическая обработка опытных данных в технологии продуктов общественного питания // Метод. указания. М.: Рос. экон. Академия им. Г. В. Плеханова, 1993. 176 с.
210. Савчук В. П. Обработка результатов измерений // ОНПУ. Одесса, 2002. 54 с.

211. Вискозиметр постоянного напряжения сдвига ВПН-0,2 М. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. АЛЮ 2.842.003.ТО. М.: 1987. 50 с.

212. Bourne M. C. Food Texture and viscosity. Concept and measurement. – Academic Press. New-York, 1982. P. 204.

213. De Man J. M., Voisey P. W., Rasper V. F., Stanley D. M. Rheology and Texture in Food Quality // The AVI Rublisching Company, Inc., 1976. P. 588.

214. ГОСТ Р 8.681-2009. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания влаги в твердых веществах и материалах. Техническая документация фирмы «KETT ELECTRIC LABORATORY», 2016. 5 с.

215. Спосіб визначення вологоутримуючі здатності м'яса риби за різного ступеня термічної обробки: патент на винахід 109387 Україна, МПК G 01N 33/12 (2006.01) // Богатко Н.М., Букалова Н.В., Полтавченко Т.В.; № 2016 01566; заявл. 22.02.2016; опубл. 25.08.2016, Бюл. № 16.

216. Продукты питания с низким содержанием насыщенных и трансизомерных ненасыщенных жиров: пат. на изобретение 2422032 Российская Федерация, МПК A23D7/02, A23D7 // Юсида Т., Вербек С., Кленевек Б., 2016.

217. Юргачова К. Г., Макарова О. В., Гордієнко Л. В., Коркач Г. В. Технологія кондитерського виробництва. Практикум: навч. посіб. Одеса: Сімекспрінт, 2011. 208 с.

218. Дорохович В.В. Наукове обґрунтування і розроблення технологій борошняних кондитерських виробів спеціального дієтичного споживання // Автореферат. К.: НУХТ, 2010, 39 с.

219. ГОСТ 10444.15–94. Продукты пищевые. Метод определения количества мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов. Минск: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации; К.: Госстандарт Украины, 1996. 11 с.

220. ГОСТ 30518:97 Продукты пищевые. Методы выявления и определения количества бактерий группы кишечных палочек (колиформных бактерий). М.: Изд-во стандартов, 1997. 7 с.

221. ГОСТ 10444.2–94. Продукты пищевые. Методы выявления и определения количества *Staphylococcus aureus*. Введ. 01.01.96. Минск: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации; М.: Изд-во стандартов, 1995. 18 с.

222. ДСТУ ISO 6579:2006. Мікробіологія харчових продуктів і кормів для тварин. Методика виявлення *Salmonella* spp. Чинний від 2008-10-01. К.: Держспоживстандарт України, 2004. 23 с.

223. ГОСТ 10444.12:2013. Микробиология пищевых продуктов и кормов для животных. Метод выявления и подсчета количества дрожжей и плесневых грибов. Введ. 01.07. 2015. М.: Стандартиформ, 2014. 9 с.

224. ДСТУ ISO 4831:2006. Мікробіологія харчових продуктів і кормів для тварин. Загальні настанови щодо підрахування кількості колиформних мікроорганізмів. Методика найвірогіднішої кількості. К.: Держспоживстандарт України, 2007. 16 с.

225. ГОСТ 26929-94. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов. М.: Изд-во стандартов, 1994. 12 с.

226. ГОСТ 26927:86. Сырье и продукты пищевые. Метод определения ртути. Введ. 01.12.86.м М.: Изд-во стандартов, 1986. 15 с.

227. ГОСТ 26928:86. Сырье и продукты пищевые. Методы определения железа. Введ. 01.03.86 М.: Изд-во стандартов, 1986. 5 с.

228. ГОСТ 26930:86. Сырье и продукты пищевые. Метод определения мышьяка. Введ. 01.01.87. М.: Изд-во стандартов, 1986. 7 с.

229. ГОСТ 26931–86. Сырье и продукты пищевые. Метод определения меди. Введ. 01.12.86. М.: Изд-во стандартов, 1986. 14 с.

230. ГОСТ 26932–86. Сырье и продукты пищевые. Метод определения свинца. Введ. 1986-12-01. М.: Изд-во стандартов, 1986. 9 с.

231. ГОСТ 26933–86. Сырье и продукты пищевые. Метод определения кадмия. Введ. 1986-12-01. М.: Изд-во стандартов, 1986. 9 с.

232. ГОСТ 26934–86. Сырье и продукты пищевые. Метод определения цинка. Введ. 1986-06-25. М.: Изд-во стандартов, 1986. 8 с.

233. ГОСТ 30178:96. Сырье и продукты пищевые.

Атомно-

абсорбционный метод определения токсичных элементов. М.: Изд-во стандартов, 1996. 16 с.

234. МБТ и СН № 5061-89. Медико-биологические требования и санитарные нормы качества производственного сырья и пищевых продуктов от 01.08.89. 26 с.

235. Наказ МОЗ України № 548 від 19.07.2012 «Про затвердження Мікробіологічних критеріїв для встановлення показників безпеки харчових продуктів».

236. Наказ МОЗ України № 368 від 13.05.2013 «Про затвердження Державних гігієнічних правил і норм «Регламент максимальних рівнів окремих забруднюючих речовин у харчових продуктах»».

237. ДГН 6.6.1.1-130-2006 Допустимі рівні вмісту радіонуклідів ¹³⁷Cs і Sr в продуктах харчування та питній воді. Державні гігієнічні нормативи. Затв. наказом МОЗ України від 03.05.2006 р. №256. Зареєстр. Мінюст України 17.07.2006 р. за № 845/12719.

238. Методические указания МУ 4.2.727–99. Гигиеническая оценка сроков годности пищевых продуктов. М., 1999. 23 с.

239. Олифирова А. П. Органолептический анализ пищевых продуктов // Улан-Эде.: изд-во ВСГТУ, 2005. 192 с.

240. Вытовтов А. А. Теоретические и практические основы органолептического анализа продуктов питания// СПб.: ГИОРД, 2010. 232 с.

241. Дослідження сенсорне. Методологія. Загальні настанови. (ISO 6658:1985, IDT) : ДСТУ ISO 6658:2005. К.: Держ-споживстандарт України, 2006. 26 с.

242. ISO 11036:1994. Сенсорный анализ. Методология. Метод профиля текстуры [Электронный ресурс]. Режим доступа: www.ars_russia.com.

243. ДСТУ ISO 11035:2005. Дослідження сенсорне. Ідентифікація та вибирання дескрипторів для створення сенсорного спектру за багатобічного підходу (ISO 11035:1994, IDT). К.: Держспоживстандарт України, 2005. 32 с.

244. Сафонова О. Н., Перцевой О. А., Гринченко О. А. Системные исследования технологий переработки продуктов питания. // Харьковский государственный университет питания и торговли. Х., 2000. 200 с.

245. ГСТУ 18.39–2001 Технологічні інструкції та рецептури в харчовій промисловості. Загальні положення. Порядок розроблення, узгодження, затвердження, вимоги до змісту і оформлення.

246. ДСТУ 3946–2000. Система розроблення і поставлення продукції на виробництво. Продукція харчова. Основні положення. К.: Держспоживстандарт України, 2000. 26 с.

247. Лавров В. В., Спирин Н. А. Методы планирования и обработки результатов инженерного эксперимента // ГОУ ВПО УГТУ-УПИ.: Наука, 2004. 255 с.

248. Ратушный А. С., Топольник В. Г. Методические указания: Математико-статистическая обработка опытных данных в технологии продуктов общественного питания // Москва: Рос. эконом. академия им. Г. В. Плеханова, 1993.

176 с.

249. Румшинская Л. З. Математическая обработка результатов эксперимента // М.: Наука, 1971. 192 с.
250. C/C++. Программирование на языке высшего уровня // СПб.: Питер, 2006. 461 с.
251. Сидняев Н. И. Теория планирования эксперимента и анализ статистических данных // Издательство Юрайт. М.: ИД Юрайт, 2011. 399 с.
252. Переверзев М. П. Организация производства на промышленных предприятиях // М. : ИНФРА-М, 2010. 332 с.
253. Закон України «Про наукову і науково-технічну діяльність» [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://zakon3.rada.gov.ua/laws/show/848-19>.
254. Методика визначення економічної ефективності витрат на наукові дослідження і розробки та їх впровадження у виробництво. Спільний наказ Міністерства економіки України та Міністерства фінансів України від 25.09.01 № 218/446 «Про затвердження Методики визначення ефективності витрат на наукові дослідження і розробки та їх впровадження у виробництво». – [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://3umf.com/doc/5201/>.
255. Порядок розробки і затвердження технологічної документації на фірмові страви, кулінарні та борошняні кондитерські вироби в закладах ресторанного господарства. Наказ Мінекономіки України від 25.09.2000. № 120.
256. Методичні рекомендації з комерціалізації розробок, створених в результаті науково-технічної діяльності. Затверджено Наказом Державного комітету України з питань науки, інновації та інформатизації 13.09.2010 № 18. [Електронний ресурс]. Режим доступу: http://search.ligazakon.ua/l_doc2.nsf/link1/FIN58763.html.
257. Карпов В. А., Корольова Т. С., Підгорний А.З. Методика оцінки ефективності науково-дослідних робіт // Одеса: ОДЕУ, ротапринт, 2005. 19 с.

258. Чухрай Н. І., Стегницький А. В. Комплексне оцінювання науковотехнічних розробок на ранніх етапах інноваційного процесу // Маркетинг і менеджмент інновацій, 2015. № 1. С. 11–22.

259. Офіційний сайт компанії Caviaroli [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://caviaroli.eu/en/products>.

260. Лібанова Е. М., Гладун О. М., Лісогор Л. С. Вимірювання якості життя в Україні. Аналітична доповідь [Електронний ресурс]. Режим доступу: https://www.idss.org.ua/monografii/UNDP_QoL_2013_ukr.pdf.

261. OECD (2017). How's Life 2017: Measuring Well-being. OECD Publishing. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://www.oecd.org/statistics/how-s-life-23089679.htm>.

262. Вентцель Е. С. Исследование операций: задачи, принципы, методология : учебное пособие 5-е изд., стер. М.: КНОРУС, 2013. 192 с.

263. Квашнин А. А. Практическое руководство для центров коммерциализации. Как провести экспертизу проекта коммерциализации технологий – методические материалы [Електронний ресурс]. Режим доступу: <file:///C:/Users/Elena/Downloads/Gide%20V.pdf>.

264. Пристрій для виробництва капсульованих продуктів: пат. на винахід 91616 Україна, МПК (2009) А 23 Р 1/00 А 61 J 3/07 // Пивоваров П. П., Пивоваров Є. П.; № 91616; заявл. 04.12.2008; опубл. 10.08.2010, Бюл. № 12.

265. Капсуляторная головка и устройство для получения капсул: пат. на изобретение в рамках Всемирной Организации Интеллектуальной Собственности в соответствии с договором о Патентной кооперации (РСТ) № WO 2017/105378 A1 от 22.06.2017, № 10 A23P 1/04 (2006.01) А 61J 3/07 (2006.01) /

Некlesa О. П., Нагорный А. Ю., Пивоваров П. П.; заявл. та опубл.

РСТ/UA2016/000146 от 15.12.2016 г.

266. Капсуляторна головка для одержання капсул: пат. на корисну модель 106622 Україна, МПК (2016.01) B01J 13/00, B01J 13/02 (2006.01) / Неклеса

О. П., Пивоваров П. П.; № u201512371; заявл. 14.12.2015; опубл. 25.04.2016, Бюл. № 8.

267. Спосіб одержання капсул з внутрішнім умістом на основі жирів: пат.

на корисну модель 90875 Україна, МПК А 23 Р 1/00 / Неклеса О. П., Коротаєва Є. О., Пивоваров П. П.; заявл. 25.01.2014; опубл. 10.06.2014, Бюл. № 11.

268. Державна служба статистики України [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://www.ukrstat.gov.ua>.

269. Stewart J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods V (Modification of NDDO approximations and application to 70 elements) J. Mol. Model, 2007. Vol. 13, № 12. P. 1173.

270. Неклеса О. П., Коротаєва Є. О., Пивоваров П. П. Характеристика структурно-механічних властивостей розчинів альгінатів і рослинних сумішей для стабілізації сумісних потоків // Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі: зб. наук. праць / Харк. держ. ун-т харч. та торг. Харків: ХДУХТ, 2013. Вип. 1 (17). С. 84–89.

271. Neklesa O., Korotayeva E., Nagorniy A. The study of influence of technological factors of encapsulated oils and their shell production using sodium alginate // Eureka: Life sciences. 2016. No. 6(6). Pp. 11–16.

272. Неклеса О. П., Коротаєва Е.А., Костигов К. В. Технологические принципы получения масложировой продукции в капсулированном виде // Ecology and environmental in the optimizing system of relations between nature and society: materials of IV Intern. scient.-pract. confer., 27–28 April 2017. Ternopil: Krok, 2017. Pp. 309.

273. X. D. Shi¹, Michael P. Brenner¹, Sidney R. Nagel¹. A Cascade of Structure in a Drop Falling from a Faucet. *Science* 08 Jul 1994. Vol. 265, Issue 5169. P 219–222.

274. W.D. Harkins, F.E. Brown, The determination of surface tension (free surface energy), and the weight of falling drops: the surface tension of water and benzene by the capillary height method, *J. Am. Chem. Soc.* 41 (1919). p. 499–524.

275. M.C. Wilkinson, Extended use of and comments on, drop-weight (drop volume) technique for determination of surface and interfacial tensions, *J. Coll. Int. Sci.* 40. 1972. p. 14–26.

276. X. D. Shi¹, Michael P. Brenner¹, Sidney R. Nagel¹. A Cascade of Structure in a Drop Falling from a Faucet. *Science* 08 Jul 1994. Vol. 265, Issue 5169, P 219–222.

277. W.D. Harkins, F.E. Brown, The determination of surface tension (free surface energy), and the weight of falling drops: the surface tension of water and benzene by the capillary height method, *J. Am. Chem. Soc.* 41 (1919). p 499–524.

278. M.C. Wilkinson, Extended use of and comments on, drop-weight (drop volume) technique for determination of surface and interfacial tensions, *J. Coll. Int. Sci.* 40, 1972. p. 14–26.

279. X. Zhang, O.A. Basaran, An experimental study of dynamic of drop formation, *Phys. Fluids* 7. 1995. p. 1184–1203.

280. O.E. Yildirim, Q. Xu, O.A. Basaran, Analysis of the drop weight method, *Phys. Fluids* 17. 2005. 062107.

281. В. Е. Прохоров, Ю. Д. Чашечкин. Динамика отрыва одиночных капель в воздушной среде // *Механика жидкости и газа*, 2014. № 4. С. 109–118.

282. D.H. Peregrine, G. Shoker, A. Symon, The bifurcation of liquid bridges, *J. FluidMech.* 212, 1990. p. 25–39.
283. J.B. Keller, M.J. Miksis, Surface tension driven flows, *SIAM J. Appl. Math.* 43, 1983. p. 268–277.
284. B. Ambravaneswaran, O.A. Basaran, Effects of insoluble surfactants on the nonlinear deformation and breakup of stretching liquid bridges, *Phys. Fluids* 11, 1999. P. 997–1015.
285. Fluid Pinch-Off Dynamics at Nanometer Length Scales/ J. C. Burton, J. E. Rutledge, and P. Taborek, *Phys. Rev. Lett.* 92, 244505 – Published 18 June 2004.
286. Тарасевич С. Э., Злобин А. В., Яковлев А. Б. Гидродинамика и теплообмен при движении однофазной жидкости в трубах с искусственной шероховатостью // *Теплофизика высоких температур*, 2015. Т. 53. № 6. С. 938–952.
287. Законы Ньютона. Второй закон. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki>.
288. Ганкин В. В. Фундаментальная физика. Силы инерции и гравитация [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://fphysics.com/gravitacii>.
289. Классическая теория тяготения Ньютона. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki>.
290. 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.
291. Neklesa O., Yarantseva Y., Ryvovarov E., Grinchenko O. Analytical study of the model of capsule formation of the system «food lipids – calcium alginate» // *Східно-Європейський журнал передових технологій*. 2017. № 6/11 (90). С. 35–41.

292. Neklesa O., Yarantseva Y., Pyvovarov E., Grinchenko O. Study of constructive provision of the capsule formation process of the «oil and fat raw materials

– ionotropic shell-maker» system // Eureka: Life sciences. 2017. No. 6(13). Pp. 42–47.

293. Нагорний О. Ю. Технологія напівфабрикатів соусів томатних капсульованих // Автореферат: Х., 2014. 19 с.

294. Неклеса О. П., Коротаєва Є. О. Дослідження фізичних процесів стабілізації двошарового формуючого середовища // Прогресивна техніка та технології харчових виробництв, ресторанного та готельного господарств і торгівлі. Економічна стратегія і перспективи розвитку сфери торгівлі та послуг: Міжнар. наук.-практ. конф. 19 листопада 2013 р. / Харк. держ. ун-т харч. та торг. Х.: ХДУХТ, 2013. Ч. 1. С. 89–90.