

Шильман Л.З., Сімакова І.В., Камсуліна Н.В., Федак Н.В.,
Обозна М.В., Бідюк Д.О., Перцевой М.Ф., Усатюк С.І.,
Гарнцарек Б.Ч., Гарнцарек З.Е., Бірка А., Перцевой Ф.В.

ЖИРИ У ВИРОБНИЦТВІ ХАРЧОВОЇ ПРОДУКЦІЇ

Під загальною редакцією Л.З. Шильмана

Монографія

м. Суми-Харків-Київ
Україна

м. Вроцлав
Польща

м. Брашов
Румунія

Суми – 2016
«Сумський національний
аграрний університет», 2016

УДК 637.3

Шильман Л.З. Жири у виробництві харчової продукції: монографія / Л.З. Шильман, І.В. Сімакова та ін. // Під заг. ред. Л.З. Шильмана. – Суми: Університетська книга, 2016. – 278 с.

У монографії на основі огляду літератури і досліджень авторів освітлені різні аспекти використання жирів у виробництві харчової продукції і змін, які при цьому в жирах відбуваються. Книга буде корисною фахівцям харчовій промисловості, аспірантам, студентам і викладачам ВУЗів.

Рецензенти:

Демидов І.М., д.т.н., професор кафедри технології жирів та продуктів бродіння Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»;

Поліщук Г.Є., д.т.н., доцент, зав. кафедри технології молока і молочних продуктів НУХТ

Колектив авторів:

Шильман Лев Залманович, к.т.н., професор, Сумський національний аграрний університет, Україна (передмова і загальна редакція розділів);

Сімакова Інна Володимирівна, к.т.н., доцент, завідувача кафедрою технології продуктів харчування, Саратовський державний аграрний університет, Росія (підрозділи 2.1, 2.2, 2.3);

Камсуліна Наталія Валеріївна, к.т.н., доцент, Харківський державний університет харчування та торгівлі, Україна (розділ 4);

Федак Наталія Василівна, к.т.н., доцент, Харківський державний університет харчування та торгівлі, Україна (розділ 7);

Обозна Маргарита Василівна, к.т.н., доцент, Сумський національний аграрний університет, Україна (підрозділи 2.4, 2.5);

Бідюк Дмитро Олегович, к.т.н., доцент, Сумський національний аграрний університет, Україна (розділ 8);

Перцевой Микола Федорович, к.т.н., Україна (розділ 5);

Усатюк Світлана Іванівна, к.т.н., старший науковий співробітник, доцент, завідувач кафедри експертизи харчових продуктів, Національний університет харчових технологій, Україна (розділ 1);

Гарнцарек Барбара Чеславівна, к.т.н., старший викладач, Економічний університет у Вроцлаві, Польща (розділ 6);

Гарнцарек Збігнєв Елігусович, д.с.г.н., професор, Економічний університет у Вроцлаві, Польща (розділ 3);

Бірка Адріана, к.т.н., професор, Університет «Георге Барициу» в Брашові, Румунія (розділ 9);

Перцевой Федір Всеволодович, д.т.н., професор, завідувач кафедри технології харчування, Сумський національний аграрний університет, Україна (розділ 10).

© Л.З. Шильман, І.В. Сімакова, Н.В. Камсуліна, Н.В. Федак, М.В. Обозна, М.Ф. Перцевой, Д.О. Бідюк, Б.Ч. Гарнцарек, З.Е. Гарнцарек, А. Бірка, С.І. Усатюк, Ф.В. Перцевой, 2016

© Сумський національний аграрний університет (Україна)

© Харківський державний університет харчування та торгівлі (Україна)

© Національний університет харчових технологій (Україна)

© Економічний університет у Вроцлаві (Польща)

© Університет «Георге Барициу» в Брашові (Румунія)

Зміст

Передмова	4
1 Значення жирів в харчуванні людини і у виробництві харчової продукції	5
2 Характеристика жирів	8
2.1 Асортимент і показники якості рослинних олій	8
2.2 Характеристика тваринних топлених жирів	14
2.3 Асортимент і показники якості маргаринів	17
2.4 Характеристика кулінарних і кондитерських жирів	19
2.5 Асортимент і показники якості спредів і сумішей жирів	21
3 Збагачення олій	25
3.1 Загальні положення	25
3.2 Каротиноїдні добавки в харчових виробництвах	28
3.3 Природні джерела каротиноїдів	36
3.4 Фізико-хімічні властивості каротиноїдів	41
3.5 Технологія отримання харчових жирів, збагачених каротиноїдами моркви	44
3.6 Технологія отримання вітамінізованих забарвлених рослинних олій	90
4 Зміни жирів під час зберігання	143
4.1 Загальні положення	143
4.2 Зміни олій під час зберігання	148
4.3 Стабілізація жирів і продуктів, що містять жири	153
5 Зміни жирів під час термічної дії	156
5.1 Процеси, що відбуваються в жирах під час нагрівання	156
5.2 Показники якості грітих жирів	162
5.3 Чинники, що впливають на швидкість і глибину змін в жирах під час гідротермічної обробки	167
5.4 Зміни деяких жирів під час нагрівання	168
6 Стабілізація фритюрних жирів	202
7 Розробка способу очищення жирів	206
7.1 Аналіз існуючих напрямів очищення жирів	206
7.2 Адсорбційне очищення фритюру	210
8 Метод прогнозування фритюрної стійкості рослинних олій	212
8.1 Методика побудови номограми	212
9 Технологія кулінарної продукції емульсійного типу	214
9.1 Технологія холодних соусів з використанням РОЗКМ	214
9.2 Технологія крему вершкового з використанням жирів, збагачених каротиноїдами моркви	230
9.3 Особливості виробництва пісочного тіста з використанням морквяно-жирового напівфабрикату	243
10 Розробка і обґрунтування технології вмісту гранул ікри білкової червоної з використанням рослинної олії, забарвленій каротиноїдами криля	253
Список використаних джерел	260

Передмова

Жири є одним з найважливіших компонентів добового раціону людини: вони - найпотужніше джерело енергії, поставляють в організм есенціальні речовини, виконують структурно-пластичну і захисну функції, утворюють з білками ліпопротеїнові комплекси в клітинах нашого організму.

З іншого боку жири - найважливіший учасник харчових технологій: вони є теплопередаючої середовищем при смаженні різних продуктів і напівфабрикатів, забезпечують рівномірний прогрів виробів, беруть активну участь у формуванні смаку і аромату смаженої продукції, підвищують її калорійність. В останні роки широко використовується властивість жирів розчиняти різні речовини, зокрема, каротиноїди, для вилучення їх з різної сировини і обогачення ними різної харчової продукції.

У харчуванні людини і в харчових технологіях використовується широкий асортимент жирів рослинного, тваринного і штучного походження, які в процесі зберігання і при виробництві різноманітної продукції зазнають різні, часом - глибокі, зміни.

У пропонованій увазі фахівців колективної монографії узагальнені багатий літературний матеріал і результати власних досліджень авторів, в яких вивчалися можливості використання різних жирів і олій, зміни, що відбуваються в них при зберіганні та використанні, шляхи запобігання небажаних змін, способи збагачення жирів і олій біологічно цінними речовинами і збагачення різної харчової продукції такими жирами і оліями.

1. ЗНАЧЕННЯ ЖИРІВ В ХАРЧУВАННІ ЛЮДИНИ І У ВИРОБНИЦТВІ ХАРЧОВОЇ ПРОДУКЦІЇ

Жири грають важливу роль в харчуванні людини: вони є наймогутнішим джерелом енергії (9,0 ккал/г), з ними організм одержує цілий комплекс незамінних речовин (жиророзчинні вітаміни, поліненасичені жирні кислоти, ін.), виконують вони смакову і пластичну функції.

У 1929 р. була встановлена важлива фізіологічна роль поліненасичених жирних кислот – ліноленової, ліноленової, арахідонової [1]. При недоліку або відсутності їх в раціоні у піддослідних тварин починалися несприятливі зміни в організмі: уповільнення зростання і розвитку, порушення водного обміну, зміни в шкірі, нирках, сечоводах, підвищена чутливість до холоду і інфекцій; у дітей виникали сухість шкіри, схильність до утворення екземи. Під впливом насичених кислот в печінці посилювався синтез холестерину, підвищувався рівень його в крові, посилювалося відкладення його у внутрішніх оболонках судин, що сприяло розвитку атеросклерозних процесів.

Пояснюються всі ці порушення тим, що організм людини не може синтезувати лінолеву і ліноленову кислоти з інших компонентів їжі, а біосинтез арахідонової кислоти можливий з лінолевої тільки при достатньому вмісті в їжі вітаміну В₆ і токоферола. Введення в раціон поліненасичених жирних кислот ліквідувало вказані зміни в організмі. При цьому була виявлена різна біологічна активність ізомерів поліненасичених кислот (таблиця 1.1) [2]. Транс-ізомери поліненасичених кислот, їх суміші з цис-ізомерами, олеїнова і насичені кислоти біологічно не активні.

Таблиця 1.1

Біологічна активність поліненасичених жирних кислот

Ізомери кислот		Активність в умовних одиницях
Лінолева	9,12	100
Лінолева	10,13	9
Лінолева	11,14	43
Ліноленова	9,12,15	9
Ліноленова	6,9,12	100
Арахідонова	5,8,11,14	131

Оскільки співвідношення між кислотами в жирах різне, харчові жири по своїй біологічній активності нерівноцінні (таблиця 1.2).

Таблиця 1.2

Біологічна цінність деяких жирів

Жири	Біологічна цінність в інтернаціональних одиницях
Молочний жир	1,5
Яловичий жир	1,5
Свиняче сало	7,0
Бавовняна олія	48,0
Соняшникова олія	55,0
Кукурудзяна олія	56,0
Соева олія	62,0
Гідрожири	6...10
Жирова основа маргарину	12...20

Потреба організму людини в поліненасичених жирних кислотах дорівнює 5...10 г. Вона забезпечується 20...30 г рослинних олій.

Теорія збалансованого харчування рекомендує щоб загальна кількість жиру в добовому раціоні здорової людини, включаючи жири, що входять в молочні, м'ясні, рибні та інші продукти, складала 80...120 г. З них 20...30 % повинне припадати на частку вершкового масла (у харчуванні дітей – 50...60 %), а приблизно 33 % на долю рослинних олій (у харчуванні літніх людей – близько 50 %).

В даний час ненасичені жирні кислоти підрозділяють на класи *омега*, що позначаються залежно від локалізації подвійного зв'язку, найближчого до метильного, або ω -вуглецю. Відповідно до цього мононенасичені жирні кислоти – олеїнова і олеопальмитинова – визначаються як ω -9 і ω -7, поліненасичені – ліолева, арахідонова і γ -ліноленова - ω -6, поліненасичені – α -ліноленова, докозагексаєнова та ейкозопентаєнова - ω -3. При цьому приділяється увага співвідношенню в раціоні кислот класів ω -6 і ω -3, що роблять різний вплив на організм. Медична статистика показує, що у жителів тих регіонів Землі, де в харчуванні значне місце займають джерела ω -3 – жирна морська риба (оселедець, лососеві, тунець, вугор, палтус і ін.), нерибні продукти водного промислу (креветки, морські гребінці, інші молюски), відрізняються довголіттям, низьким рівнем захворюваності на гіпертонію, атеросклероз, інші серцево-судинні захворювання (Японія, Гренландія). Багаті на ці жирні кислоти також соєва, льняна, кунжутна олія, горіхи, деякі інші продукти. При недоліку в раціоні кислот класу ω -6 спостерігаються уповільнення зростання, дистрофія печінки, дерматити, ряд інших захворювань.

Незважаючи на те що омега-6 мають важливе значення для організму - вони є частиною кожної клітинної мембрани, контролюючої

все, що входить і виходить з клітки, - вони повинні бути в правильному балансі з омега-3. Якщо баланс зміщується в бік омега-6, клітинна мембрана виробляє хімічні речовини, звані цитокінами, які безпосередньо викликають запалення.

Існуючий сьогодні в Америці і Європі раціон харчування відрізняється крайнім дисбалансом цих двох класів жирних кислот. Дисбаланс коливається в діапазоні від 15:1 до 30:1 і більше на користь омега-6. Це створює умови для виникнення величезної кількості цитокінів, що викликають запалення в стінках судин.

У раціоні здорової людини повинне міститися 1...2 г ω -3 і 8...10 г ω -6 жирних кислот [3].

У таблиці 1.3 показано вміст жиру у ряді продуктів [4].

Таблиця 1.3

Вміст жиру в основних продуктах

Продукти	Вміст жиру, %	Продукти	Вміст жиру, %
Жири тварини топлені	99,7	Молоко	0,05...6,0
Масло вершкове	82,5	Вершки	10,0...35,0
Масло селянське	72,5	Сметана	10,0...40,0
Олії рослинні	99,9	Сир	0,6...18,0
М'ясо	1,7...49,3	Сири	9,0...32,2
Птах	5,0...39,0	Мука пшенична	0,9...1,8
Риба	0,3...30,9	Мука житня	1,1...1,7
Шинка у формі	20,9	Крупа рисова	0,6
Грудинка	66,8	Крупа вівсяна	5,8
сирокопчена			
Корейка	47,2	Горох	1,2
сирокопчена			
Окіст тамбовський	20,5	Квасоля	1,7
Ковбаси варені	13,5...29,6	Соя	17,3
Сардельки	17,0...31,6	Макаронні вироби	0,9...1,3
Сосиски	19,1...30,8	Хліб пшеничний	0,9...1,3
Ковбаси варено-копчені	27,5...39,0	Овочі	0,1...0,3
Ковбаси напівкопчені	17,4...44,6	Гриби	0,4... 0,9
Ковбаси сирокопчені	41,5...47,8		

2. ХАРАКТЕРИСТИКА ЖИРІВ

2.1 Асортимент і показники якості рослинних олій

Для виготовлення кулінарної продукції в підприємствах харчування використовується широкий асортимент рослинних олій – для заправки салатів, вінегретів, для жаріння овочів, риби, пампушок, пиріжків, інших виробів з тіста. У нашій кухні в найбільших кількостях застосовується соняшникова олія. Разом з цим знаходять застосування кукурудзяна, соєва, бавовняна, оливкова, пальмова олії, а також нові їх види – бавовняне салатне, рижкове. У таблиці 2.1 показаний жирнокислотний склад деяких рослинних олій [5-8].

Таблиця 2.1

Склад жирних кислот деяких рослинних олій

Жирні кислоти	Вміст, %, у оліях						
	Соняшковий	Сосевий	Оливковий	Арахісовий	Бавовняний	Салатний бавовняний	Рижковий
Насичені	11,3	13,9	15,75	18,2	24,7	22,0	10,1
Мононенасичені	23,8	19,8	66,9	43,8	19,4	20,4	17,0
Поліненасичені	59,8	61,2	12,1	33,3	50,8	53,2	44,2

З таблиці видно, що у більшості представлених в ній рослинних олій вміст насичених жирних кислот не перевищує 16% і лише в бавовняній і бавовняній салатній він вище 20 %, причому в салатній їх майже на 3 % менше, ніж в бавовняній, з якій салатне було одержане методом виморожування твердих гліцеридів. У оливковій олії переважаючою є олеїнова кислота, в інших – поліненасичені кислоти.

У таблиці 2.2 представлені деякі фізико-хімічні показники рослинних олій [1-3].

Соняшникова олія. Відповідно до нормативної документації олію виробляють в наступному асортименті:

- нерафінована холодного пресування першого віджиму – вищого і першого гатунків;
- нерафінована невиморожена (пресова, екстракційна або суміш пресової з екстракційною) – вищого, першого і другого гатунків;
- нерафінована виморожена (пресова) – вищого і першого гатунків;

Таблиця 2.2

Фізико-хімічні показники рослинних олій

Показники	Соняшниковий	Соевий	Оливковий	Арахісовий	Бавовняний	Салатний бавовняний	Рижковий
Щільність за 15 °С, кг/м ³	920... 923	922... 934	914... 919	911... 929	918... 932	Нема відомостей	919... 933
Температура застигання, °С	-15... -19	-15... -18	0... -6	-2,5... -3	-2,5... -6	-15... -17	-11... -19
Число омилення, мг КОН/г	186... 194	186... 195	185... 200	185... 197	189... 199	Нема Відомостей	181... 188
Йодне число, % йоду	119... 136	120... 140	72... 89	82... 92	100... 116	114... 119	132... 153

- гідратована невиморожена (пресова, екстракційна або суміш пресової з екстракційною) – першого і другого ґатунків;
- гідратована виморожена (пресова) – вищого і першого ґатунків;
- рафінована невиморожена (одержана з пресової, екстракційної або суміші пресової з екстракційною) – без поділу на сорти;
- рафінована виморожена (одержана з пресової, екстракційної або суміші пресової з екстракційною) – без поділу на сорти;
- рафінована дезодорована невиморожена (одержана з пресової, екстракційної або суміші пресової з екстракційною) – марки П;
- рафінована дезодорована невиморожена (одержана з пресової) – марки Д;
- рафінована дезодорована виморожена (одержана з пресової, екстракційної або суміші пресової і екстракційної) – марки П;
- рафінована дезодорована виморожена (одержана з пресової) – марки Д.

Фізико-хімічні показники соняшникової олії першого сорту відповідно до вимог ДСТУ 4492:2005 Масло соняшникове. Технічні умови [9] представлено у табл. 2.3.

Таблиця 2.3

Показники якості соняшникової олії

Найменування показника	Масло соняшникове що не рафіноване виморожене першого сорту	Масло соняшникове що не рафіноване дезодороване виморожене першого сорту
Колір, мг йоду, не більше	25	10
Кислотне число, мг КОН/г, не більше	4,0	0,25
Масова частка речовин, що містять фосфор, в перерахунку на стеароолеолецитин, %, не більше	0,60	-
Масова частка вологи і летючих речовин, %, не більше	0,20	0,1
Масова частка нежирових домішок, %, не більше	0,10	-
Пероксидне число $^{1/2}$ О ммоль/кг, не більше	7,0	2,0

Додатково, для олії соняшникової нерафінованої холодного пресування першого віджимання регламентуються:

- масова частка вітаміну Е, мг% (ДСТУ ISO 9832);
- масова частка вітаміну А, м.е. (ГОСТ 30417);
- віск і воскоподібні речовини (додаток до ДСТУ 4492:2005).

Олія **бавовняна рафінована** виробляється дезодорованою вищого і першого гатунків, недезодорованою вищого, першого і другого гатунків.

Особливістю бавовняної олії є вміст великої кількості насичених жирних кислот (до 25 %). Тому за температури 10...12 °С воно каламутніє, а за 0 °С – застигає. Серед ненасичених кислот переважають лінолева (до 44 %), ліноленова (34...44 %), олеїнова (23...35 %).

Салатна бавовняна олія – це рідка фракція рафінованої олії, що одержана шляхом охолодження до 7,5...8,0 °С. Її виробляють дезодорованою для вживання в їжу безпосередньо і недезодорованою для виробництва харчових продуктів.

Тверда фракція рафінованої олії має назву бавовняний пальмітін.

Олія **соєва**. Олія виробляється гідратованою першого і другого сортів, рафінованою недезодорованою і дезодорованою. Відрізняється дуже високим вмістом ПНЖК (61,2 %, зокрема 7 % лінолевої кислоти) і вітаміну Е. За об'ємами виробництва займає перше місце в світі серед рослинних олій, але в нашому регіоні широко не виробляється, оскільки соя виріває тільки в південних районах.

Олія **арахісова** підрозділяється на: рафіновану дезодоровану (безпосередньо використовується в їжу), недезодоровану рафіновану і нерафіновану вищого і першого гатунків (використовується при промисловій переробці в харчові продукти), нерафіновану другого гатунку (для переробки на технічні потреби).

Арахісова олія містить до 18,2 % твердих насичених кислот (пальмітинову, стеаринову, арахінову і ін.). Під час зберігання за температури біля 0 °С і нижче випадає в осад тверда фракція цього масла. Фракція має ясно-жовтий колір із зеленуватим відтінком.

Олія **гірчична**. Олія виробляється нерафінованою вищого, першого і другого гатунків.

Олія **кукурудзяна**. Олія виробляється рафінованою (безпосередньо використовується в їжу) і нерафінованою (для промислової переробки).

Залежно від способу обробки, показників якості і призначення олію підрозділяють на марки (табл. 2.4):

Таблиця 2.4

Характеристика марок кукурудзяної олії

Марка	Призначення олії
Р	Для промислової переробки з використанням рафінування і дезодорації
СК	Для введення в рецептури саломасів, кулінарних жирів і виробництв інших харчових продуктів
Д	Для виробництва продуктів дитячого і дієтичного харчування
П	Для постачання в торгову мережу і ресторанне господарство, для виробництва інших продуктів харчування

Олія **рапсова** виробляється нерафінованою першого і другого гатунків, рафінованою недезодорованою.

У харчуванні використовуються олії рафінована недезодорована і нерафінована першого гатунку, що виготовлено з безерукових сортів насіння.

Олія **рижкова** виробляється в Україні, Сибіру, Поволжі з насіння рослини *рижок* сімейства хрестоцвітних (сорт з пониженим вмістом ерукової кислоти і тіоглікозидів). За основними характеристиками воно близько до соняшникового (табл. 2.5). Серед жирних кислот переважають ліолева і ліоленова, масло містить вітаміни D, E, каротиноїди [10].

Таблиця 2.5

Фізико-хімічні показники рижкової олії

Найменування показника	Значення показника
Щільність за 15 ⁰ С, кг/м ³	919...933
Показник заломлення при 40 ⁰ С	1,475...1,478
Температура застигання, ⁰ С	-11...-19
Число омилення, мг КОН/г	181...188
Йодне число, % йоду	132...153

Пальмова олія виготовляється з м'якоті, що обволікає насіння плодів олійної пальми, що вирощується в Африці, в Південно-східній Азії і Латинській Америці. Після видалення шкаралупи насіння з них витягують ще 10% олії – пальмоядрового масла. Олію, що одержують з насіння не змішують з олією, одержаній з м'якоті плодів, оскільки їх склад і використання абсолютно різні.

Сира пальмова олія унаслідок присутності каротинів (0,05...0,2 %) забарвлена в оранжево-червоний колір, має приємний специфічний запах фіалки. При рафінуванні олії інтенсивність забарвлення її ослабляється, а при застосуванні спеціальних методів вона взагалі знебарвлюється. Під дією кисню знебарвлення відбувається вже під час зберігання.

Характерною особливістю пальмової олії є висока схильність до мимовільному гідролізу, за рахунок присутності сильнодіючих ферментів, чим обумовлені високі кислотні числа товарної олії.

Тверда консистенція і висока температура плавлення пальмової олії обумовлені практично рівним вмістом насичених (90 % – пальмітинова) і ненасичених (80 % – олеїнова) жирних кислот в її жирнокислотному складі. У табл. 2.6 представлені деякі фізико-хімічні показники пальмової олії.

Таблиця 2.6

Фізико-хімічні показники пальмової олії [11]

Найменування показника	Значення показника
Щільність при 15 ⁰ С, кг/м ³	921...925
Показник заломлення при 40 ⁰ С	1,453...1,459
Температура застигання ⁰ С	31...41
Число омилення, міліграм КОН/г	196...210
Йодне число % йоду	48...58
Ацетилове число, міліграм КОН/г	3...23
Масова частка неомилюваних речовин	0,2...2,0

Пальмова олія легко піддається фракціонуванню. В результаті одержують олеїн і стеарин різного ступеню очищення, що дозволяє

запропонувати виробникам харчових продуктів різні види жирових композицій.

Пальмовий олеїн, стійкий до окислювальної і термічної дій, застосовують як салатну і фритюрну олію. Гідрований олеїн залежно від змісту транс ізомерів використовують в жирових основах маргаринової продукції.

Пальмовий стеарин застосовують у виробництві шортингів, а також у виготовленні мила і інших технічних продуктів. Початковий або глибоко гідрогенезований стеарин переетерифікують з рідкими оліями, одержуючи жирові основи маргаринової продукції, що не містить трансізомерів.

З 2008 року в Україні дозволений випуск **купажованих рослинних олій**. Відповідно до приведеної класифікації купажовані олії – це суміш олій із збалансованим складом насичених і ненасичених жирних кислот.

Олії рослинні купажовані, залежно від технології виробництва, складу компонентів, показників якості і безпеки діляться на види, приведені в табл. 2.7.

Таблиця 2.7

Класифікація олій купажованих

Вигляд і склад компонентів купажованих олій	Співвідношення компонентів купажованих олій
<i>Нерафіновані гідратовані олії купажовані</i>	
Соняшникова, соєва	60:40, 80:20
Соняшникова, гірчична	80:20
Соняшникова, рапсова	70:30
Соняшникова, льняна	85:15
<i>Рафіновані дезодоровані олії купажовані</i>	
Соняшникова, рапсова, соєва	35:40:25, 40:35:25, 60:20:20
Соняшникова, соєва	30:70, 40:60, 60:40
Соняшникова, рапсова	50:50, 70:30
Соняшникова, рапсова, пальмова	30:40:30, 50:30:20, 60:20:20
Соняшникова, рапсова, пальмовий олеїн	30:40:30
Соняшникова, пальмовий олеїн	70:30
Соняшникова, оливкова	80:20
Соєва, кукурудзяна	60:40
Соєва, оливкова	60:40
Соєва, пальмова	75:25, 60:40
Соєва, пальмовий олеїн	70:30

Відповідно до вимог ДСТУ 4536:2006 [12] купажовані олії виробляються нерафінованими гідратованими і рафінованими дезодорованими.

Вимоги до якості купажованих рослинних олій відповідають всім традиційним для рослинних олій органолептичним і фізико-хімічним показникам.

Додатковим фізико-хімічним показником є показник «Масова частка ерукової кислоти, до суми жирних кислот (у купажованих олій, що містять гірчичну і рапсову олію) %, не більше – 1,5».

Завдяки тому, що більшість рослинних олій залишаються рідкими при кімнатній температурі, продукція, що виготовлена з їхнім застосуванням, не викликає негативного відчуття в порожнині рота при вживанні в холодному вигляді.

2.2 Характеристика тваринних топлених жирів

Жири тваринні топлені виробляють таких видів: яловичий, свинячий, баранячий, кістковий вищого і першого товарних сортів і збірний, який на товарні сорти не розділяють. У невеликих кількостях виробляють гусячий, курячий, качиний жири, а в країнах Середньої Азії – також кінський.

У продаж поступають також сирі (не топлені) тваринні жири: яловичий, баранячий, свинячий внутрішні і баранячий курдючний. Свинячий, яловичий і баранячий не топлені жири підрозділяють на 1-й і 2-й сорти, курдючний на сорти не ділять. Свинячий жир буває солоним у вигляді шпика або копченим.

Баранячий жир – найбільш тугоплавкий, має щільну, іноді крихку консистенцію. Для баранячого топленого жиру як вищого, так і 1-го сортів характерні білий або жовтуватий колір, специфічний смак і запах, які під час зберігання посилюються і стають неприємними.

Яловичий жир має нижчу температуру плавлення в порівнянні з баранячим і, отже, дещо краще засвоюється організмом людини. Топлений яловичий жир при кімнатній температурі (20 °C) блідо-жовтого кольору, твердої консистенції. Залежно від кислотного числа і змісту вологи жир відносять до вищого або 1-му сорту.

Свинячий жир відрізняється від яловичого і баранячого вищим вмістом ненасичених жирних кислот (зокрема поліненасиченої арахідонової кислоти), тому він має м'яку (часто мазеподібну) консистенцію. Жир вищого сорту сніжно-білого кольору, має своєрідні приємні смак і запах. У жирі 1-го сорту допускаються сіруваті відтінки.

Кістковий жир має хімічний склад і властивості залежно від виду кістки, що переробляється. Харчовий жир, який вилучають з свіжої кістки, ясно-жовтого кольору (за виглядом нагадує топлене коров'яче масло), з приємним смаком і запахом. Він найбільш легкоплавкий з розглянутих

жирів – температура плавлення 34...45°C. Кістковий жир випускають вищого і 1-го сортів.

Збірний жир одержують в основному зі шкварок, які залишаються після витоплення жиру вищого і 1-го сортів. Крім того, в збірний йде жир, який витоплюють з жирової сировини, що залишається невикористаною у виробництві ковбас і інших виробів, а також витоплений з різних видів сировини, але той, що за показниками якості не відповідає вимогам, які пред'являються до харчових тваринних жирів вищого і 1-го сортів. Збірний жир на сорти не ділиться. При температурах 15...20 °C жиру може мати рідку, мазеподібну або щільну консистенцію залежно від початкової сировини. Колір його від білого до темно-жовтого з відтінками.

Тваринні жири, особливо яловичий, баранячий, мають високу температуру плавлення, в їх складі переважають насичені жирні кислоти. Ці жири повільніше засвоюються, продукція, що виготовлена на основі цих жирів, придатна до вживання тільки в гарячому стані. Щоб одержати жир з нижчою температурою плавлення, з яловичого і – іноді – з баранячого жирів виділяють легкоплавку фракцію – олео-ойль (шип-ойль). Ці жири використовуються для жаріння головним чином виробів з м'яса. У таблиці 2.8 показаний жирнокислотний склад тваринних жирів [5-7].

Таблиця 2.8

Склад жирних кислот основних тварин жирів

Жирні кислоти	Яловичий жир	Баранячий жир	Свинячий жир	Кістковий жир	Коров'яче топлене масло
Стеаринова	27...29	25...31	12...16	До 20	10...11
Пальмітинова	2,0...2,5	25...27	25...30	До 20	24...26
Міристинова	----	2,0,4,0	----	---	9,0...10,1
Лауринова	----	----	----	---	1,7...2,0
Каприлова	----	----	----	---	1,0...1,9
Капринова	43...44	----	----	---	2,0...2,5
Олеїнова	2...5	36...43	41...51	50...55	31...34
Лінолева	----	3...4	3...8	5...10	3...4
Ліноленова і арахідонова	---	----	До 2	---	----

З таблиці видно, що серед насичених кислот в тваринних жирах переважають стеаринова і пальмітинова, з ненасичених – олеїнова кислота. Вміст лінолевої кислоти не перевищує 10%, ліноленова і арахідонова присутні в невеликих кількостях тільки в свинячому жирі.

У таблиці 2.9 показані деякі фізико-хімічні властивості тваринних жирів [5-7].

Таблиця 2.9

Фізико-хімічні показники тваринних жирів

Показники	Ялови- чий жир	Бараня- чий жир	Свиня- чий жир	Кістко- вий жир	Коров'яче топлене масло
Щільність при 15 °С, кг/м ³	925...953	937...961	915...938	931...938	936...944
Температура плавлення, °С	42...52	44...56	33...46	33...45	28...30
Температура застигання, °С	30...38	33...45	22...32	15...38	15...25
Число омилення, мг КОН/г	190...200	192...198	193...203	190...198	218...235
Йодне число, % I ₂	32...47	31...46,5	46...66	44...62	25...47

Разом з натуральними жирами промисловість виробляє гідрогенізовані жири (саломас). Технологія їх виробництва дозволяє одержати продукти з різною температурою плавлення від 31...34 до 38...39°C і з різною твердістю. Саломаси використовуються як самостійні жири і є сировиною для виробництва маргарину, кулінарних і кондитерських жирів.

Саломаси одержують з соняшникової, арахісової, соєвої, рапсової, кунжутної, інших олій, а також з жирів риб в автоклавах у присутності каталізатора. Температура плавлення саломасів коливається від 31 до 55°C. Харчовий саломас має колір від білого блідо – жовтого, пластичну консистенцію, специфічні смак і аромат. Для видалення пахучих речовин саломас піддають рафінуванню.

Разом з гідрогенізацією для отримання жирів з новими, наперед заданими властивостями застосовується переетерифікація жирів [13]: при підвищеній температурі у присутності каталізатора відбувається обмін радикалів жирних кислот в молекулах гліцеридів і виходять гліцериди з новими властивостями. Так з високоплавких тваринних жирів і їх сумішей з рослинними оліями одержують жири з будь-яким гліцеридним складом, а, отже, з різними властивостями. Багато хто з них характеризується високою пластичністю. Введення їх в жирову основу маргарину істотно покращує структурно-механічні властивості останнього. Проводять переетерифікацію при температурах 500...900 °С у присутності каталізаторів – метилату Na, етилату Na, сплаву Na і K. Переетерифіковані жири виробляють з температурою плавлення 25...31 і 28...33 °С. Одержані продукти не містять, подібно до гідрированих жирів, небажаних ізомерів транс і володіють високою біологічною цінністю.

2.3 Асортимент і показники якості маргаринів

Маргарин є продуктом, що отримують охолодженням емульсії, що складається з суміші рослинних олій, розплавлених тваринних жирів і саломасів із заквашеним, цілісним молоком або водою з додаванням солі, цукру, емульгаторів і інших компонентів. За багатьма показниками маргарин має схожість з вершковим маслом (таблиця 2.10) [7]. Проте жирнокислотний склад маргаринів істотно відрізняється від складу молочного жиру.

Таблиця 2.10

Порівняльний склад маргарину і масла вершкового

Продукт	Вміст, %					Засвоюваність, %	Калорійність 100г, ккал/кДж
	жирів	води	білків	вугле-водів	золи		
Маргарин	82,0	16,5	0,5	0,5	0,4	94...97,6	775,6/3247,8
Вершкове масло	82,5	16,0	0,5	0,5	0,1	96...98	780,7/3268,2

Як рідкий жировий компонент маргарину використовують різні рафіновані і дезодоровані рослинні олії: у нашій країні – соняшникову, в Західній Європі – рапсову, в США – соєву. У рецептурах низькокалорійного маргарину широко використовують тверді рослинні олії: кокосову, пальмову, пальмоядрову. В цьому випадку одержують маргарини з пластичнішою консистенцією. У Німеччині в деякі сорти маргарину вводять топлений свинячий жир з температурою плавлення 28...36 °С. ° Питома вага рідкого жиру в жировій основі маргарину коливається в широких межах: від 30 до 50 %.

До складу жирової основи маргаринів входять гідровані і переетерифіковані жири, рідкі і тверді рослинні олії, калорійність яких коливається від 943 до 978 ккал на 100 г продукту. Частка жирової фази в маргаринах складає 40...82 %, тому калорійність їх складає: не менше 360 ккал для низькокалорійних, 450 – для середньокалорійних і 650 – для висококалорійних видів.

Оскільки температура плавлення маргаринів нижче 37 °С і жир в них знаходиться в емульгованому стані, засвоюваність їх досить висока. Містять маргарини такі незамінні компоненти, як ПНЖК, фізіологічно важливі фосфатиди. Причому, коли використовують рафіновані олії, з яких фосфатиди видалені при рафінуванні, харчові фосфатидні концентрати, соєвий лецитин використовують як додатковий емульгатор.

Рафіновані дезодоровані олії практично не містять вітаміни А, Д, Е, К, тому деякі види маргаринів додатково вітамінізують переважно жиророзчинними вітамінами А і Е, а водну фазу – вітаміном С.

Окрім жирової основи до складу маргаринів входить водно-молочна фаза, склад і якість якої багато в чому визначають органолептичні властивості готового продукту. Її частка коливається від 17,75 % (молочні, бутербродні маргарини) до 40...60 % (низькокалорійні маргарини). Завдяки наявності цієї фази створюється можливість ввести в маргарини водорозчинні вітаміни.

Столові маргарини призначені для приготування кулінарних і кондитерських виробів в домашніх умовах. Їх не вітамінізують, ароматизатори додають тільки в безмолочні види або ті, що містять менше 8% молока. До цієї групи входять маргарини «Вершковий», «Молочний», «Новий» (жирність 82%), «Сонячний» (72 %), «Веселка» (75 %).

Маргарини брускові бутербродні призначені для безпосереднього вживання як продукт. Їх ще називають марочними, оскільки їх вітамінізують вітаміном А. До цієї групи відносяться висококалорійні (82 %) маргарини – «Екстра», «Любительський», «Слов'янський», «Російський».

М'які маргарини, бутербродні, мають підвищену біологічну цінність і пластичну консистенцію, що мається, завдяки великій кількості рідких рослинних олій (25...38,2 %), кокосового масла (до 10 %), переетерифікованого жиру невисокої твердості (30...70 г/см) і фосфатидного концентрату (0,2...0,4 %). Їх вітамінізують вітамінами А і Е.

До цих маргаринів відносяться: «Сонечко» і «Здоров'я» (82 % жиру), «Маргарин до сніданку» і «Маргарин до кави» (72 %), «Десертний» і «Столичний» (60%); маргарини з наповнювачами – десертні і фруктові маргарини «Марійка», «Наталка», «Десертний шоколадний», «Полуничний», «Малиновий».

Маргарини для промислової переробки в кондитерській і хлібопекарській промисловості і мережі ресторанного господарства із вмістом жиру не менше 82%. Це кондитерські маргарини: рідкий молочний, молочний, вершковий, для листового тіста, а також безмолочний рідкий для хлібопекарської промисловості.

Останніми роками асортимент маргаринів, що випускаються вітчизняною промисловістю значно розширився: виробляються і високожирний твердий маргарин, маргарин із зниженою жирністю, і низькокалорійний наливний маргарин.

У маргарині *Вершковий* міститься 20, *Масло до сніданку* – 40, а в маргаринах *Вершковий новий* і *Вершковий волгоградський* – 10 % вершкового масла; маргарин *Молочний* містить 10 % кокосової олії, маргарини *Домашній* і *Росинка* – безмолочні, із зниженою калорійністю; маргарини *Веселка*, *Сонячний* збагачені фосфатидами і вітаміном А; солодкі маргарини *Малиновий*, *Цитрусовий*, *Шоколадний* містять різні ароматизатори і барвники.

Маргарини в кулінарній практиці застосовуються для приготування деяких супів, соусів, страв з овочів, круп, бобових, макаронних виробів, яєць, при відпустці страв з риби, м'яса, заправки гарнірів. У таблиці 2.11 представлені деякі фізико – хімічні показники основних видів маргарину [8].

Таблиця 2.11

Фізико-хімічні показники основних видів маргарину

Маргарин	Масова частка жиру, %	Масова частка вологи і летючих речовин, %	Температура плавлення жиру, виділеного з маргарину, °С
Любительський	82	17	27...31
Вершковий	82	16	27...32
Молочний	82	17	27...32
Масло Атланта	80	20	27...32
Веселка	75	24	27...32
Сонячний	72	27	27...32
Вершковий новий	65	35	27...32
Вершковий волгоградський	67	32	27...32
Домашній	65	35	27...32
Росинка	60	40	30...34
Столичний	60	40	28...32
Масло до сніданку	72	27	28...33
Шоколадний	82	17	27...32
Цитрусовий	60	40	27...32

2.4 Характеристика кулінарних і кондитерських жирів

Асортимент кулінарних жирів дуже різноманітний: *Фрітюрний, Прима, Новинка, Український, Білоруський, Східний, Жир для плову, Маргагуселін*. Кулінарні жири широко використовуються при виготовленні різноманітних страв і виробів, зокрема при жарінні м'яса, риби, млинців, пампушок, котлет і інших страв.

У асортименті кондитерських жирів жир для печення, жир для кексів, для вафельних і прохолодних начинок і ін.

Кулінарні жири є безводною (вологість не більше 0,3 %) сумішшю різних видів натуральних і перероблених жирів. Як сировина для їх виробництва застосовують рослинні олії в гідрованому і натуральному вигляді (соняшникову, бавовняну, соєву і ін.), топлені тваринні жири (яловичий, баранячий, свинячий), саломаси. Для поліпшення пластичності вводять переетерифіковані жири. Жири із заданими властивостями

одержують шляхом підбору рецептур. Критерієм служить температура плавлення суміші, яка залежно від вигляду і призначення готового продукту знаходиться в межах 30...40 °С або нижче.

Кулінарний жир *Фрітюрний* є харчовим саломасом з температурою плавлення 18...25 °С. *Сало рослинне* – суміш саломаса з натуральною рослинною олією (15...25 %). Використовується для обжарювання м'яса, риби, млинців, пампушок, інших виробів.

Прима – це чистий харчовий саломас з суміші рослинних олій і топлених тваринних жирів (масова частка останніх в суміші 40 %). До цього саломаса може додаватися до 30 % натуральної рослинної олії. Температура плавлення жиру 28...36 °С.

Новинка складається з жиру (45...50 %), переестерифікованого з суміші рослинних олій і суміші харчових топлених жирів, саломаса (35...45 %) і рідкого рослинного масла (10...15 %).

Український готується змішуванням саломаса (60...75 %) з свинячим топленим жиром (до 35 %), рідкою рослинною олією (до 30 %) і бавовняним пальмітином. Рекомендується для обжарювання пампушок, піріжків, для приготування м'ясних гарячих блюд.

Білоруський відрізняється тим, що замість свинячого жиру в його склад входить яловичий жир. На ньому добре смажити котлети, шніцелі і інші вироби з м'яса.

До складу *Східного* входить баранячий жир (15 %) замість свинячого або яловичого. Його використовують при виготовленні чебуреків, плову і інших страв східної кухні.

Особливість кулінарного жиру *Для плову* полягає в тому, що в нього вводиться до 20 % баранячого жиру або 15...50 % баранячого курдючного жиру.

Кулінарний жир *Маргагуселін* по складу жирової композиції схожий на жир *Український*, але в його склад входить рослинна олія, в якій була обсмажена ріпчаста цибуля. Цей жир застосовують при пасеруванні овочів, для обжарювання м'яса, риби.

У таблиці 2.12 представлені фізико-хімічні показники кулінарних жирів[8].

Таблиця 2.12

Фізико-хімічні показники кулінарних жирів

Жири	Масова частка, %		Кислотне число, мг КОН/г, не більше	Температура плавлення, °С
	жиру, не менше	вологи і летючих речовин, не більше		
Фрітюрний	99,7	0,3	0,5	31...34
Сало рослинне	99,7	0,3	0,5	28...34
Новинка	99,7	0,3	0,5	28...36
Прима	99,7	0,3	0,5	28...36
Український Білоруський Східний Маргагуселін	99,7	0,3	0,8	28...36

2.5 Асортимент і показники якості спредів і сумішей жирів

У жителів Західної Європи і Північної Америки спреди вже впродовж багатьох років входять в щоденний раціон як продукт, що доповнює або замінює вершкове масло. Популярність спредів на Заході обґрунтована, перш за все, корисністю продукту, вмістом в ньому жиророзчинних вітамінів, низьким змістом (або навіть відсутністю) тваринних жирів – джерел холестерину. Крім того, м'якша консистенція спреда дозволяє використовувати його ширше в кулінарії, чим масло. При цьому не втрачається головне – якісні спреди володіють смаком вершкового масла.

У 2004 р. в Росії, а в 2006 р. в Україні введені державні стандарти на спреди. Але в обох стандартах спреди об'єднані з іншими видами жирової продукції: у ГОСТ Р – з сумішами топленими, в ДСТУ – з сумішами жировими.

Згідно ГОСТ Р 52100-2003 «Спреди і суміші топлені. Загальні технічні умови» [14] стандарт розповсюджується на жирові продукти: спреди, що є продуктом масовою часткою загального жиру від 39 % до 95 % включно, і топлені суміші масовою часткою загального жиру не менше 99 %, що виробляються з молочного жиру та/або рослинних олій з додаванням харчових, смакоароматичних добавок і вітамінів або без них. Спреди і топлені суміші призначаються для безпосереднього вживання в їжу, використання в кулінарії, для дієтичного харчування, а також для хлібопекарської, кондитерської, харчоконцентратної, консервної і інших галузей харчової промисловості.

Спреди розділяються на види. Так, вони можуть бути високожирними і містити близько 80% жиру, і низькожирними, що містять близько 40% жиру. Бувають також середньожирні спреди, солоні і несолоні, з масовою часткою жиру 50, 60 і 70% (для спредів під назвою «Міські») і 55, 72,5 і 80% (для спредів під назвою «Столові»).

Розрізняють також спреди:

- вершково-рослинні містять більше 50% молочного жиру (найбільш близькі до натурального вершкового масла)
- рослинно-вершкові містять від 15% до 49% молочного жиру
- рослинно-жирові не містять молочного жиру (практично чистий маргарин).

Згідно ДСТУ 4445-2005 [15] спред – це жировий продукт (емульсія типу «вода в жирі»), який складається з молочного і рослинних жирів з масовою часткою загального жиру від 50 % до 85 % і в якому частка молочного жиру не менше 25 % від загального жиру, з твердою або м'якою консистенцією, з (без) додаванням(я) харчових добавок, наповнювачів і вітамінів.

Суміш жирова – це харчовий жировий продукт, що є сумішшю молочного і рослинних жирів з масовою часткою загального жиру не

менше 99 %, в якому частка молочного жиру складає не менше 25 % від загальної жирової фази продукту з (без) додаванням(я) барвників, ароматизаторів, антиокислювачів, вітамінів.

Щоб виключити можливість фальсифікації вершкового масла, заборонено в назвах спредів і сумішей жирових використовувати безпосередньо слово «масло» або це слово в словосполученнях.

Асортимент спредів і сумішей: спреди – солодковершкові, кисловершкові, солоний, з наповнювачами; суміші жирові – несолоні і солоні.

Спред солодковершковий – це спред, який виробляють з пастеризованих натуральних вершків і (або) продуктів переробки коров'ячого молока і (або) масла з коров'ячого молока, масла топленого і рослинних жирів і (або) їх композицій.

Спред кисловершковий – це спред, який виробляють з використанням чистих культур молочнокислих бактерій і (або) харчових кислот і ароматизаторів.

Спред солоний – це спред, який виробляють з додаванням куховарської солі.

Спред з наповнювачами – це спред, який виробляють з додаванням наповнювачів.

За органолептичними показниками спреди і жирові суміші повинні відповідати наступним вимогам (табл. 2.13.).

Таблиця 2.13

Органолептичні показники спредів

Показник	Характеристика показника для	
	спредів	сумішей жирових
Смак і запах	Чистий вершковий, солодковершковий або кисловершковий (залежно від технології), з присмаком пастеризації. При використанні наповнювачів – присмак, властивий останнім. В міру солонуватий – для солоного.	Специфічний присмак і запах молочного жиру. Допускається незначний присмак рослинних жирів. В міру солонуватий – для солоного.
Консистенція і зовнішній вигляд	Однорідна, пластична, щільна або м'яка. Поверхня на розрізі блискуча або слабо блискуча, суха на вигляд. Допускаються незначні: борошністість, крихкість; поверхня на розрізі злегка матова з наявністю одиничних дрібних крапель води розміром до 1 мм.	Однорідна або зерниста, щільна, в розтопленому стані – прозора, без осаду. Допускається легка крихкість.

Колір	Від ясно-жовтого до жовтого, однорідний по всій масі. У разі використання наповнювачів колір – обумовлений кольором наповнювача; для спредів з какао допускається наявність дрібних частинок какао темнішого кольору.	Від ясно-жовтого до жовтого, однорідний по всій масі.
-------	--	---

За фізико-хімічними показниками спреди і суміші жирові повинні відповідати наступним вимогам (табл. 2.14.).

Таблиця 2.14

Фізико-хімічні показники спредів і сумішей жирових

Показник	Характеристика і норма	
	Спреди	Суміші жирові
Масова частка загального жиру, %	Від 50,0 до 85,0	Не < 99
Масова частка молочного жиру, % від загального змісту жиру, не < чим	25,0	25,0
Масова частка вологи, %, не > чим	50,0	1,0
Кислотність плазми:		
що титрується, °Т		
- для спредів солодковершкових, не > чим	23	-
- для спредів кисловершкових	Від 26 до 55	
активна, рН		
- для спредів солодковершкових, не < чим	6,25	-
- для спредів кисловершкових	Від 6,10 до 4,50	
Кислотність жирової фази, градус Кеттстофера, не > чим		
- для спредів без наповнювачів і сумішей	2,5	
- для спредів з наповнювачами	3,5	
Перекисне число жиру, ммоль активного кисню/кг, не > чим		
- на момент відпуски з підприємства	5	
- по закінченню терміну придатності для вживання	10	
Масова частка транс-ізомерів олеїнової кислоти в жирі, в перерахунку на метилелаїдат, %, не > чим	8	
Масова частка кухонної солі (для спредів, сумішей жирових солоних), %, не > чим	1,5	
Температура плавлення жиру, °С	Від 27 до 36	

За мікробіологічними показниками, вмісту антибіотиків, пестицидів, радіонуклідів продукти повинні відповідати вимогам санітарних норм.

Всі початкові продукти – сировина, харчові добавки, наповнювачі, вітаміни, вода питна, за показниками якості і безпеки повинні відповідати вимогам відповідних нормативних документів.

Як сировина для виробництва спредів використовують наступні продукти:

молочна сировина (молоко коров'яче цілісне, вершки і молоко знежирене кислотністю не вище 20 °Т, молоко сухе цілісне, молоко цілісне, згущене з цукром або молоко що знежирене згущує з цукром, вершки пластичні, масло вершкове, масло топлене, молочний жир, склотини з чистим смаком і запахом, кислотністю не вище за 20 °Т, одержану в процесі виробництва солодковершкового масла і склотини суху, закваску бактерійну);

жири рослинні, масла, жирові композиції і замінники молочного жиру (масла соняшникове, кукурудзяне, рапсове дезодоровані рафіновані, соєве, арахісове, бавовняне, гірчичне, оливкове, пальмове, пальмоядрове, кокосове, олій пальмовий, стеарин пальмовий, жири рослинні тверді і (або) жирові композиції, замінники молочного жиру). Перекисне число рафінованих дезодорованих рослинних жирових композицій, а також початкових молочних повинне бути не більше ніж 5 ммоль активного кисню на кг.

Як харчові добавки використовуються: *ароматизатори* природні і ідентичні природним (дозволені до використання при виробництві харчових продуктів), *барвники* (анато, бета-каротин), *емульгатори* (моногліцериди дистильовані і м'які, емульгатор МТФ, крохмалі кукурудзяний і картопляний, натрій-карбокси-метилцелюлоза, пектин, желатин), *консерванти* (кислота сорбінова, калієва, натрієва і кальцієва солі сорбінової кислоти, кислота бензойна, натрієва сіль бензойної кислоти), *регулятори кислотності*, *антиоксиданти* (кислота молочна харчова вищого і першого сортів, кислота лимонна харчова).

Як наповнювачі використовуються: цукор-пісок, сіль куховарська харчова, какао-порошок, цикорій розчинний, соки плодові і ягідні концентровані, кріп свіжий, петрушка-зелень молода свіжа, часник свіжий, лук сушений, перець солодкий свіжий.

Використовуються також ретинол (вітамін А) і вода питна.

3. ЗБАГАЧЕННЯ ОЛІЙ І ГОТОВОЇ ПРОДУКЦІЇ

3.1 Загальні положення

Забруднення навколишнього світу різноманітними токсичними нуклідами спонукає учених і фахівців у області харчування вирішувати проблему створення харчових продуктів, які підвищують опірність організму шкідливим чинникам, обмежують надходження в нього токсичних речовин, зокрема радіонуклідів, прискорюють їх виведення. Найгостріше ця проблема стоїть в Україні. В умовах несприятливої екологічної обстановки, пов'язаної з аварією на ЧАЕС, проблема створення і впровадження в промисловість продуктів радіозахисної і імуномодельної дії є особливо актуальною. Найбільш нормалізуючу дію на нервову і ендокринну системи організму мають рослинні препарати, що містять флавоноїди, каротиноїди і інші біологічно активні речовини.

Аналіз структури і характеру харчування населення України останніми роками дозволив встановити значне зниження споживання продуктів, що містять вітаміни, що викликає виникнення стану авітамінозу у деякої частини населення. Найчастіше зустрічається дефіцит аскорбінової кислоти і β -каротину. Вміст вітаміну А і його каротиноїдних попередників в раціонах харчування в середньому склав 1/4 норми, а в деяких випадках - в 25 разів нижче за норму. Кількість ретинолу в плазмі крові у 96,5 % досліджуваних понижено на 30...60 % щодо нижньої межі норми.

Окрім аліментарних чинників, розвитку гіповітамінозу А сприяє і ряд неаліментарних причин, при яких значно збільшується потреба організму у вітаміні А. Це, перш за все, забруднення навколишнього середовища, зокрема продуктів харчування, ксенобіотиками і радіонуклідами; зростання соматичних і інфекційних захворювань, нервово-емоційна напруга. Необхідно пам'ятати, що тривале застосування лікарських препаратів сприяє посиленню метаболізму ретинолу в організмі і зниженню забезпеченості вітаміном А. Таким чином, має місце реальна загроза розвитку як субклінічної, так і клінічної форм недостатності вітаміну А, в першу чергу у дітей, підлітків і молоді. Збільшення споживання вітаміну А може бути досягнута трьома основними шляхами: поліпшенням харчування, збагаченням вітаміном А звичайних продуктів харчування і вживанням вітамінних препаратів.

Спроби ліквідувати недостатність вітаміну А за рахунок змін раціону або не приводять до відчутного підвищення рівня змісту вітаміну А, або не доходять до тих, кому вони в першу чергу адресовані. Більш того, результати останніх досліджень навіть ставлять під сумнів уявлення, що давно склалося, про те, що вживання в їжу зелених овочів забезпечує організм вітаміном А в достатніх кількостях.

Одним з рішень проблем, що накопичилися, є збагачення раціону харчування населення β -каротином, що володіє високою вітамінною активністю і цілим рядом додаткових достоїнств, що дозволяють поставити його в ряд цінних речовин харчових продуктів. Зараз актуальність наукових досліджень по збагаченню продуктів харчування β -каротином і виробництву відповідної продукції не береться під сумнів. Існує багатий досвід по застосуванню подібних розробок, як вітчизняними виробниками, так і за кордоном. В даний час в нашій країні і за кордоном використовуються препарати каротиноїдів, одержані шляхом мікробіологічного синтезу або хімічних перетворень. Одержані препарати використовуються для збагачення молочних, хлібобулочних, кондитерських, масложирових продуктів, а також напоїв. Великого поширення останнім часом набули дослідження у області отримання препаратів каротиноїдів, одержаних їх натуральної сировини. Проте потреба в продукції, збагаченій β -каротином залишається дуже велика, що підтверджує необхідність сучасних наукових досліджень і розробок з цієї проблеми.

Найважливіша умова підтримки здоров'я, працездатності і активного довголіття людини - повноцінне і регулярне постачання організму всіма необхідними харчовими речовинами [16].

Розглядаючи динаміку зміни структури харчування людини в історичному аспекті, можна виділити загальні несприятливі тенденції харчування населення для всіх індустріально розвинених країн явно несприятливі тенденції: по-перше, надмірне споживання жирів, зокрема насичених; по-друге, значне збільшення споживання цукру і солі; по-третє, істотне зменшення крохмалю і харчових волокон, зокрема клітковина.

Особливу тривогу викликає глибокий дефіцит, що повсюдно виявляється, як у дорослого, так і дитячого населення більшості вітамінів, зокрема антиоксидантного ряду - С, Е, А і β -каротина [17].

Мабуть, одним з високоефективних і швидких шляхів рішення цього виключно важко вирішуваного завдання корекції структури харчування населення є широке застосування біологічно активних добавок (БАД) [18]. БАД – це концентрати натуральних або ідентичних натуральним біологічно активних речовин (рис.3.1).

Застосування БАД є ефективною формою первинної і вторинної профілактики, а також комплексного лікування таких широко поширених хронічних захворювань, як ожиріння, атеросклероз і інші серцево-судинні захворювання, злоякісні новоутворення, імунodefіцитні стани [19].

Харчові добавки по технологічних міркуваннях можуть додаватися в харчовий продукт на різних етапах його виробництва, зберігання або транспортування з метою поліпшення або полегшення технологічного процесу, збільшення стійкості продукту до різних видів псування,

збереження структури і зовнішнього вигляду продукту або навмисної зміни органолептичних властивостей.

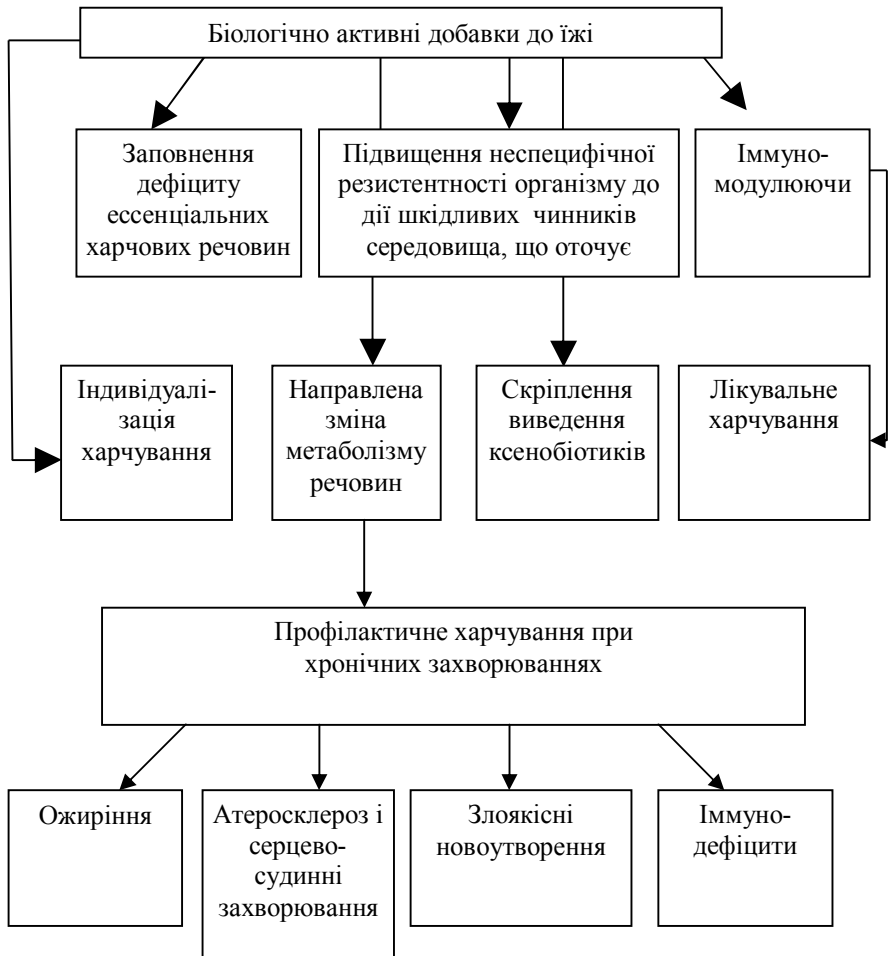


Рисунок 3.1 - Функціональна роль біологічно активних добавок

Харчові добавки можуть залишатися в продуктах повністю або частково в незмінному вигляді або у вигляді речовин, що утворюються в результаті хімічної взаємодії добавок з компонентами харчових продуктів. Застосування харчових добавок допустимо лише в тих випадках, якщо вони, навіть при тривалому використанні, не загрожують житті людини.

Як би не було економічно вигідне застосування харчових добавок, лише після усестороннього вивчення всіх властивостей і встановлення повної нешкідливості вони можуть бути використані в харчуванні.

Збагачення харчових продуктів дефіцитними харчовими компонентами розуміється як спеціальне додавання сторонніх речовин (дозволених добавок), яке тісно зв'язане не тільки з прийнятим способом харчування людей, але і неповноцінністю харчування і нестачею вітамінів або інших компонентів.

Сучасна тенденція збагачення харчових продуктів пов'язана не тільки із збільшенням харчової цінності харчових продуктів, але і з доданням їм традиційних органолептичних властивостей, змінених в результаті технологічної дії. Наприклад, в технології рафінування харчових жирів - при нейтралізації і відбілюванні знижується зміст фосфатидів, токоферолів і заліза. Крім того, в процесі гідрогенізації жирів відбувається зменшення кількості необхідних ненасичених жирних кислот і розкладання вітамінів [20]. Саме сюди відносяться додавання кальцію і лізину в муку; тіаміну, ніацину і заліза в крупу рису; збільшення вітаміну А, каротину і вітаміну Д в маргарин, вітаміну С - до безалкогольних напоїв [21].

Аналіз структури і характеру харчування населення останніми роками дозволив встановити значне зниження споживання продуктів, що містять вітаміни, що викликає виникнення стану авітамінозу у більшості населення країни. Збільшення споживання вітаміну А і каротиноїдів може бути досягнуте трьома основними шляхами: поліпшенням харчування, збагаченням харчових продуктів і вживанням вітамінних препаратів.

Одним з рішень проблем, що накопичилися, є збагачення раціону харчування населення нашої країни провітаміном А (попередником вітаміну А в організмі) β -каротином, що володіє високою вітамінною активністю і цілим рядом додаткових достоїнств, що дозволяють поставити його в ряд цінних речовин харчових продуктів. Зараз актуальність наукових досліджень по збагаченню продуктів харчування β -каротином і виробництво відповідної продукції не береться під сумнів.

3.2 Каротиноїдні добавки в харчових виробництвах

β -каротин рекомендований для застосування в харчовій промисловості для вітамінізації продуктів харчування (молока, молочнокислих продуктів і продуктів переробки рослинної сировини), а також в ролі харчового барвника, де каротин використовується для забарвлення і вітамінізації продуктів як на жировій основі (вершкове масло, маргарин, вершковий крем), так і на водній (цитрусові напої, морозиво, цукерки, хліб, макаронні вироби, дієтичні продукти, консерви для дитячого харчування), а також як антиоксидантна і смакова добавка. Характеристика препаратів каротиноїдів і їх застосування при виробництві продуктів харчування представлена в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1

Характеристика препаратів каротиноїдів

Найменування	Характеристика	Дозування	Використання
Суспензія β -каротина у жирі	Пастоподібна маса червоно-коричневого кольору без стороннього присмаку і смаку	10, 20, 30 %	Додає продуктам різні кольори і відтінки від слабо жовтого до коричневого
Розчин каротину в кукурудзяній рафінованій олії	Кукурудзяна рафінована дезодорована олія	0,5...1,5 кг на тонну продукту 10...25 кг на тонну	Як харчовий барвник, як харчовий антиоксидант як радіопротекторна добавка
Каротин мікробіологічний в олії	Прозора масляниста рідина червоно-оранжевого кольору із запахом, властивим рафінованій дезодорованій олії		Використовують для забарвлення і часткової вітамінізації маргарину і вершкового масла, в хлібопекарській галузі
Масло каротиноїдне	Кукурудзяна (соняшникова) рафінована дезодорована олія	0,015 % кристаллического каротину	Використовують в салатах, перших і других блюдах, як спосіб захисту від радіації і профілактики раку, протиопіковий засіб
Водорозчинна форма каротину	Водорозчинна суспензія		Для збагачення харчових продуктів на водній основі (соки, напої, коктейлі)

Каротиноїдні добавки використовуються в кондитерській, хлібопекарській, безалкогольній, молочній і масложировій промисловостях.

У кондитерській промисловості використовуються в основному водорозчинні форми β -каротина (БК). При приготуванні виробів використовували препарат Уфимського вітамінного заводу і водорозчинні препарати БК: Циклокар виробництва НВО "Вітаміни", Москва (6...8 % БК); Аквакарин, розроблений в МГАПП (0,5...1 % БК); Веторон, що виробляється корпорацією "АКВА-МДТ", Зеленоград (2 % БК); 5 % емульсія БК в цукровому сиропі (5 % Бк-рош) і 10 %-й водорозчинний БК (10 % Бк-рош) фірми "Хоффманн-ля Рош" (Швейцарія) [22-25].

Серед широкого асортименту кондитерських виробів найефективніше збагачення БК виробів мармеладно-пастильної групи, що виробляються на основі пектину в поєднанні з різними фруктово-ягідними добавками, що містять солі калію, кальцію, мікроелементи [26].

Препарати БК і АК вносили в кондитерські маси з таким розрахунком, щоб в 100 г готових виробів містилося 8...10 мг БК і 100...200 мг АК, що дозволить при вживанні 30...40 г продукту в день додатково забезпечити організм людини 3...4 мг БК і 30...40 мг АК [26].

Збереження БК і АК вивчали: для мармеладу - при приготуванні емульсій БК з ароматизатором, АК і лимонною кислотою, в процесі темперування і драглеутворення кондитерських мас з пектином; у готових виробів - в процесі їх зберігання; для пастили і зефіру - в процесі збиття мас [27].

Вивчення стійкості різних препаратів БК на етапі приготування емульсій, що містять ароматичну есенцію, харчову кислоту і БК, показало високу стабільність БАД, що вноситься.

На підставі одержаних даних був вибраний спосіб внесення препаратів БК в мармеладну масу у складі заздалегідь приготованої суміші з ароматизатором, лимонною кислотою і АК [27].

Втрати БК в процесі зберігання мармеладних виробів склали 3...25,5 % залежно від виду препарату, що вноситься. Найбільш високе збереження БК було у зразків як желейного, так і желейно-фруктового мармеладу, виготовлених з використанням 10 % Бк-рош, що пов'язано з особливостями фізико-хімічних властивостей вказаного препарату. Він є мікрогранулами каротину в желатині, покритими крохмалем, містить добавки DL- α -токоферолу і аскорбилпальмитату як антиоксиданти [26].

Таким чином, встановлено, що найбільш ефективними харчовими формами БК, що дозволяють одержувати мармеладні вироби з гарантованим змістом цього провітаміну 5 мг/100 г виробів, є «Циклокар» і 10 % Бк-рош [26].

Розроблені два способи введення збагачуючих добавок у взбивні кондитерські маси: в кінці збивання при атмосферному тиску в готову масу, що має потрібну щільність (періодичний процес); на початку збивання в заздалегідь прогріту масу, яка гомогенізується і насичається повітрям при тиску $0,27 \pm 0,03$ Мпа (безперервний процес) [27].

Було вивчене збереження БК в кондитерських масах при вказаних способах внесення збагачуючих добавок. При приготуванні пастильних мас на відміну від мармеладних відбувається значне руйнування БК. При внесенні препаратів БК на початку збивання втрати складають 26...42,45 %, а при додаванні в кінці процесу збивання втрати БК дещо нижче - 17...32,4 %. Позитивний вплив на збереження БК надає внесення в рецептуру 200 міліграм АК замість частини лимонної кислоти. У зразку пастильної маси з «Циклокаром» збереження БК була на рівні 72,3 %, при сумісному використанні цього препарату з АК ця величина зросла на 10,7 %. Максимальне збереження БК при обох способах введення одержане для 10 % Бк-рош - 74...79 % [27].

Дослідження змісту БК при зберіганні пастили і зефіру показало, що мають місце істотні втрати цього цінного БАВ. Вже в перші 15 діб з моменту виготовлення втрати БК у виробках без АК склали 26...59 %, а у виробках з АК - 28,5 %. Після закінчення гарантованого терміну зберігання виробів відповідно до ГОСТ 6441 каротин руйнувався на 52...65 % [27].

Таким чином, при виробництві взбивних виробів не вдалося досягти необхідного рівня вмісту БК 5 мг/100 г [25] для продуктів, що рекомендуються для лікувально-профілактичного харчування в екологічно несприятливих регіонах, зокрема потерпілих від радіаційних катастроф.

Проте взбивні вироби, збагачені β -каротином (1,5...4 мг/100 г продукту), можуть використовуватися в харчуванні як одне з джерел цього провітаміну в поєднанні з повноцінним яєчним білком і пектином.

Технологія кондитерських виробів на пектині, збагачених β -каротином і вітаміном С, запроваджена на АТ «Кондитерська фабрика «Ударник» (Москва). Розроблена і затверджена нормативна документація на новий вид виробів: зефір «Сонячний», мармелад «Апельсинові часточки з каротином», мармелад «Рижок», з використанням препаратів «Циклокар» і 10% розчину β -каротину [28].

Препарат «Ветотрон», що є 2 %-ий розчин водорозчинного БК з додаванням аскорбінової кислоти, токоферолу ацетата в співвідношенні 1:0,3:0,25, використовується при виробництві помадних цукерок. Одержані помадні цукерки із вмістом БК в кількості 5...6 мг/100г (лікувально-профілактичне дозування) [29].

Викликає інтерес не зовсім звичайна добавка для поліпшення харчових якостей печива, в рецептуру якого входить соняшникова олія. Вона є медом з квітів кульбаби лікарської. Як показали дослідження, ця добавка містить комплекс біологічно активних речовин, серед яких виділені каротиноїди, аскорбінова кислота, флавоноїди і фосфатиди [30]. Печиво, одержане з додаванням такого меду, не тільки збагачується комплексом необхідних для організму компонентів харчування, але і може значно довше зберігатися без видимих змін властивостей і хімічного

складу (близько 4 місяців) із-за стабілізуючого ефекту складових добавки [30].

У зарубіжній практиці широко використовується застосування синтетичного кристалічного БК, подрібненого до розміру частинок близько 1 мкм. На його основі одержують стійкі емульсії і застосовуються вони при приготуванні тортів, тістечок і інших кондитерських виробів [31].

Широко використовуються препарати БК в хлібопекарській промисловості. Хлібобулочні вироби є наймасовішим і продуктом, що регулярно споживається у харчуванні, що дозволяє використовувати їх як надійного і ефективного носія каротину в раціоні харчування широких мас населення.

Відносно висока термостабільність каротину забезпечує його достатньо хороше збереження в процесі випічки хліба.

При визначенні рекомендованого вмісту β -каротину в збагачених їм хлібобулочних виробах доводиться враховувати як медико-біологічні, так і органолептичні вимоги, оскільки збільшення вмісту каротину в хлібі навіть в межах фізіологічних норм його споживання додає хлібу оранжево-жовтий колір.

Тому, рекомендований вміст β -каротину в збагачуваних їм хлібобулочних виробах було визначено на рівні 1,0...1,5 мг на 100 г готового продукту, що при середньому добовому споживанні хліба 300 г забезпечує додаткове надходження 3...4,5 мг β -каротину, що знаходиться в межах фізіологічних норм [25].

Розроблені Державним НДІ хлібопекарської промисловості Росії спільно з Інститутом живлення Російської академії медичних наук сорту хлібобулочних виробів з β -каротином містять 1,5...2 мг чистого β -каротину в 100 г кінцевого продукту. Рецептура і параметри технологічного процесу забезпечують високе збереження β -каротину в процесі виробництва [32].

Розроблена, узгоджена в установленому порядку і затверджена нормативна документація (технічні умови, рецептури, технологічні інструкції, гігієнічні сертифікати) на хліб Янтарний, батон з каротином, булку уранішню, сухарі (тости) для дитячого харчування, а також «Технологічні рекомендації по зберіганню, підготовці до виробництва і дозування масляного розчину каротину». Фахівці ДЕРЖНДІХП Росії надають хлібопекарським підприємствам допомогу при освоєнні технології і вироблення виробів з β -каротином у виробничих умовах [33].

Найбільш актуальним є застосування для збагачення хлібобулочних виробів білкового препарату, що містить каротин [33]. Білково-вітамінний концентрат, збагачений каротином, одержували під час вирощування штамів дріжджів *Rhodotorula* на м'ясному середовищі [34].

Дріжджові концентрати, вживані як білково-вітамінні добавки, не містять вітаміну А і β -каротину. Збагачений ними хліб характеризується підвищеним вмістом білкових речовин, але все таки неповноцінний по вітамінному складу [19].

З метою отримання білково-вітамінного концентрату, збагаченого каротином, вивчали можливість вирощування відібраних штамів дріжджів роду *Rhodotorula* на різних харчових субстратах [34].

Білковий препарат, що містить каротин (КБП), містить різні біологічно активні речовини і, отже, може бути стимулятором процесів бродіння в тесті. Додавання КБП в кількості 2 і 4 % до маси муки збільшує газоутворення на 20 і 32 %. Разом з цим поліпшується підйомна сила тіста (7...8 хв у тісті з 2 % КБП проти 10...12 хв у контрольного зразка). Поліпшується ферментативна активність хлібопекарських дріжджів [33].

Гранична напруга зрушення тіста з КБП і окислювачами складала 335...340 Н/м (у контролі 330 Н). Поліпшується формоутримуюча здатність тіста, знімається розріджуюча дія КБП на клейковину. Застосування КБП, спільно з поліпшувачами окислювальної дії - 0,02 % аскорбінової кислоти або 0,001 % бромата калію до маси борошна, - дозволяє одержати тісто за якістю рівноцінне контрольному [33].

Внесення КБП в тісто, що виготовлено безопарним способом, збільшує його кінцеву кислотність, скорочує тривалість розстоювання. Хліб з препаратом має дещо менший питомий об'єм, гіршу стисливість м'якуша. Додавання аскорбінової кислоти і бромату калію не впливає на кінцеву кислотність тіста з КБП. Тривалість розстоювання декілька зростає, але залишається меншим, ніж у контролю. Збільшується питомий об'єм хліба, пористість, стисливість м'якуша [33].

При прискорених методах приготування тіста і при опарному способі, коли препарат вноситься при замісі тіста (тривалість його бродіння складає 40...50 хв), погіршуючої дії КБП на технологічні властивості і якість хліба не спостерігається унаслідок короткочасності контакту, недостатнього для посилення протеолізу білків [33].

З літератури відомо, що власні пігменти борошна, в значній мірі, втрачаються в процесі замісу тіста і виготовлення готових виробів. Можливо зменшення втрат каротиноїдів внесенням в тісто різних стабілізаторів, з яких найбільш широке застосування знайшла аскорбінова кислота [33].

Вивчення впливу різних рецептурних добавок на збереження каротину в хлібі з КБП, з КБП, цукром і жиром показало, що присутність 0,01 і 0,02% аскорбінової кислоти або 0,001 % бромату калію роблять позитивний вплив на збільшення вмісту каротину в готовій продукції [33].

До складу КБП входять провітамін А, вітаміни групи В, білок, незамінні амінокислоти, мінеральні речовини, що характеризує його як біологічно цінний продукт для внесення в рецептуру хлібобулочних

виробів як збагачувач. Проте препарат містить незначну кількість кальцію при високій концентрації фосфору. Доцільно застосування КБП в комплексі з іншими збагачувачами, зокрема, з сухим знежиреним молоком, мінеральний склад якого характеризується високим вмістом кальцію, а білок - значною кількістю дефіцитних амінокислот [34].

Розглядали можливість збагачення хліба КБП і КБП (2 %) спільно з СОМ (5 % до маси борошна). У КБП міститься 360 мкг/г АСВ β -каротину. Добова норма споживання його з продуктами харчування складає 3 мг, отже, булочка масою 100 г з 2 % препарату задовольнятиме до 15 % добової потреби в провітаміні А з урахуванням втрат при випічці хліба [33].

Аналізуючи технологію збагачення хлібобулочних виробів каротиноїдними препаратами можна зробити висновок що, краще збереження каротину в хлібі спостерігається при сумісному використанні препарату і аскорбінової кислоти або бромату калію, що є стабілізаторами провітаміну А. Під час внесення препарату в тісто втрати каротину в процесі випічки хліба складає 15...18 %, застосування КБП в хлібопеченні дозволяє одержати вироби підвищеної біологічної цінності при менших витратах в порівнянні з виробами з тим же вмістом білків, вітамінів, доданих в чистому вигляді. Відносно висока термостабільність каротину забезпечує його достатньо хороше збереження в процесі випічки хліба.

Розроблена також нова технологія переробки томатних відходів для отримання білково-томатно-масляного напівфабрикату. Даний напівфабрикат використовували при виробництві хлібобулочних виробів. Внесення томатно-масляного екстракту сприяло розслабленню клейковини, зміцненню структурно-механічних властивостей тіста, поліпшенню якості хліба [29].

Нові розробки у області отримання водорозчинних форм БК дозволили широко використовувати його при виробництві напоїв. У напоях БК використовується як натуральний барвник, а також як вітамінний збагачувач. У зарубіжній практиці використовуються в основному водорозчинні форми БК, одержані шляхом хімічного синтезу [35]. У СНД розроблена технологія використання вододисперсного рідкого БК в рецептурі напою типу «Оранж», виключаючи синтетичний барвник [36].

Для приготування концентратів напоїв використовують також збагачувач з солей заліза, БК і суміші вітамінів: С, А, Д, Е, В₁, В₂, В₆, РР. Гідність напоїв - наявність вітамінів антиоксидантного ряду, зокрема БК, які підтримують активність імунної системи, знижують ризик серцево-судинних захворювань [39].

Останніми роками каротини почали використовувати для збагачення рафінованих дезодорованих рослинних олій (соняшниковій і кукурудзяній), які найбільш бідні фізіологічно активними речовинами. Так були одержані лікувально профілактичні сорти цих олій, збагачені 0,015%-

ми добавками кристалічного препарату β -каротину [37]. Добавка провітаміну А служить для профілактики відкладень холестерину на стінках судин, володіє радіопротекторною дією. В даний час відомий спосіб отримання кристалічного каротину з міцелія гриба *Rhodotorula* і на його основі розроблений вітамінний збагачувач «Каролін», який при додаванні в кількості 0,001 % до рослинної олії, що вживається в салатах і вінегретах, забезпечує добову потребу людини у вітаміні А [38]. Для вітамінізації рослинних олій до рафінованої дезодорованої соняшникової олії додають також масло обліпихи [39].

Дослідження, пов'язані із збагаченням рослинних олій природними вітамінними препаратами, представляється найбільш перспективним, про що свідчить кількість публікацій, що все збільшується, з цього питання останнім часом [21].

Доцільність підвищення харчової цінності рослинних олій і продуктів, що містять їх, є провідним напрямом досліджень у області збагачення продуктів харчування комплексом біологічно активних речовин.

Найдоцільніше збагачувати β -каротином продукти, що містять жири, зважаючи на його хорошу жиророзчинність. Крім підвищення біологічної цінності, наявність β -каротину покращує споживчі якості продуктів харчування, за рахунок можливості зміни кольору [40].

Так, в роботі [30] запропонована вітамінізація холодних страв і закусок за допомогою вітамінізованих соусів і салатних заправок, в які додається синтетичний препарат масляного розчину вітаміну А. Вважаючи швидку втрату вітамінної цінності страв і кулінарних виробів в результаті технологічної обробки, різні соуси і приправи, які додаються до страв в останню чергу, представляються найбільш перспективними для вітамінізації.

Близькими є розробки, присвячені отриманню вітамінізованих сортів майонезів з частковим використанням вітамінізованої, забарвленої соняшникової олії, одержаної попереднім збагаченням її синтетичним β -каротином [37]. Нові сорти майонезів мають приємний рожево-жовтий колір, який покращує споживчі якості продукту. Поза сумнівом, збагачення продуктів, що містять жири, синтетичними препаратами провітаміну А, займає провідне місце серед інших способів використання вітамінних препаратів.

У роботі [4] запропоновано збагачувати маргарин і майонези синтетичними жиророзчинними вітамінами А, Е, Д, К і β -каротином, виділеними з міцеліальної маси нижчих грибів. Проте вітамінізація харчових продуктів за допомогою готових вітамінних препаратів не знаходить такого широкого застосування, як альтернативний шлях вітамінізації - збагачення продукції на основі рослинних олій добавками природного походження, багатими групою самих різних вітамінів і

антиоксидантів. Привертають увагу роботи, в яких рослинну олію, що використовують для приготування самих різних харчових продуктів, збагачують жиророзчинними компонентами криля [41], або м'якоттю плодів абрикоси [42]. При цьому виходять продукти, що мають багатий вітамінний і мінеральний склад, а також приємний колір.

Вельми близькими є розробки, присвячені вітамінізації різних соусів на основі рослинної олії з добавками ферментованих, висушених і подрібнених шпинату, шавлю, салату, м'яти, петрушки, кропу [35]. Аналогічні завдання розв'язуються в роботі [43], де підвищення вітамінної і мінеральної цінності різних харчових продуктів проводиться шляхом добавки порошоків з сушених моркви, буряка, гарбуза, кабачків і баклажанів або соків з цих овочів. Все частіше публікуються роботи, присвячені використанню як добавки, що вітамінізує, нетрадиційної рослинної сировини з метою підвищення харчової цінності продукції. Так, для отримання маргарину і майонезу, що володіє підвищеною харчовою і біологічною цінністю з успіхом використовуються водно-етанольні екстракти кори дубу, плодів горобини, трави зубрівки в дуже невеликих концентраціях (0,006 %) до маси продукту [44].

Для досягнення вищого добового споживання каротину (15...25 міліграм), використовованого в масових програмах по профілактиці раку, регулярне вживання в їжу збагаченого каротином хліба слід поєднувати з використанням інших збагачуваних їм продуктів: мармеладу, напоїв, рослинної олії [45; 46].

Існуючі технології застосування препаратів, що містять каротин, дозволяють зробити висновок про доцільність збагачення харчових продуктів каротиноїдами, унаслідок їх термостабільності і достатньо високому відсотку збереження при внесенні різного роду антиоксидантів. Проте ці технології не дозволяють задовольнити весь спектр продукції, що вимагає збагачення каротиноїдами, що робить актуальною розробку нових технологій по отриманню препаратів, що містять каротиноїди.

3.3 Природні джерела каротиноїдів

Каротиноїди широко поширений клас природних пігментів, що містяться в рослинних і тваринних організмах [47]. Природні джерела каротиноїдів багатообразні: трави і зелене листя, голки хвойних дерев, водорості, різне коріння, фрукти і ягоди, плоди томатів, червоного перцю, гарбуза, шипшини та інші, а також деякі види риб (табл.3.2).

Каротиноїди синтезуються виключно вищими рослинами, судинними рослинами, що містять спори, водоростями, фотосинтезуючими і нафтосинтезуючими бактеріями, актиноміцетами, міцеліальними грибами, дріжджами і ін. [48]. Зерна і боби містять незначну кількість каротиноїдів. Вищим вмістом відрізняється кукурудза. У її зернах знайдені β -, α -, γ -, δ -каротины, β - і α -криптоксантины,

зеакаротин. Всі рослинні і тваринні джерела каротиноїдів можуть використовуватися для отримання різних вітаміноактивних препаратів, що є рослинними концентратами, екстрактами, настоями і т.д. Деякі з них вже застосовуються як профілактичні засоби при авітамінозах. У країнах з тропічним кліматом джерелом для отримання препаратів каротину служать червона пальмова олія і бульби солодкої картоплі (батату) [49].

Таблиця 3.2.

Каротиноїди і деякі природні джерела їх отримання

Каротиноїд	Природне джерело	Додаткові каротиноїди
β-каротин	Морква	α-каротин
	Масло червоної пальми	α-, β-, -каротин
	Люцерна	Ксантифілли (хлорофіл)
	Трав'яна мука	α-, β-, -каротин
	Листя томатів	Зеаксантин
	Плоди шипшини	Криптоксантин
Криптоксантин	Жовтий мак	α-, β-каротини
Зеаксантин	Люцерна	α-, β-каротини
	Трав'яне борошно	Хлорофіл
Лютеїн	Листя перцю стручкового	Зеаксантин
Астаксантин	Червоний перець	Астацин
Кроцин	Омар, мушлі, лосось	В-каротин
Торупарходин	Шафран	Торулин
	Дріжджі	β-каротин

Природний каротин є сумішшю ізомерів α-, β-, γ-каротинів. Найбільшою активністю володіє β-каротин [50], проте він знаходиться в рослинах в меншій кількості. У рослинах часто зустрічаються, але не в значних кількостях, α-каротин, β-криптоксантин, зеаксантин і антраксантин. У них можна виявити сліди фітоїну і фітофлуїну [49].

Численними дослідженнями встановлено, що в середньому на 1 кг сирової маси зелених частин і органів рослин доводиться не більше 300 мг каротиноїдів. Вміст каротиноїдів, їх кількісне і якісне співвідношення сильно коливаються. Відповідно до періоду вегетації в різних органах і тканинах (листі, стеблах, нирках, пилку, корі і ін.) накопичення каротиноїдів змінюється і залежить від зовнішніх умов і фізіологічного стану рослини, клімату, температури, пори року, видів добрив і періодів дозрівання. Верхні, тобто молодші частини рослин, містять більше каротиноїдів, ніж середні і нижні. Розподіл каротиноїдів в листі також нерівномірно [51].

За сучасними уявленнями каротиноїди грають позитивну роль в

процесі запліднення, а також в біосинтезі речовин, стимулюючих детермінацію статі. Серед виділених з пилку каротиноїдів переважають ксантофіли і в незначних кількостях виявлені каротиноїди-вуглеводні [52].

Яскраве забарвлення плодів томатів (м'якоті і шкірки) обумовлене в основному наявністю в них лікопину (62 %). Каротиноїдів, що містять кисень, в них міститься 32 %, α - і β -каротиноїдів - близько 6 % до суми всіх каротиноїдів [53].

У плодах і ягодах зміст каротиноїдів різко змінюється в процесі їх дозрівання. Зрілі плоди і ягоди містять в 6...7 разів більше каротиноїдів, ніж зелені. У стільки ж разів приблизно збільшується при цьому вміст каротинів в порівнянні з ксантофіллами. Проте при перезріванні, вміст каротинів зменшується, а ксантофілів збільшується. За вмістом і хімічній природі каротиноїдів всі плодово-ягідні рослини можна розділити на наступні групи: що продукують незначну кількість каротиноїдів; що продукують каротиноїди в значній кількості; що синтезують лише лікопін і його попередники, велику кількість епоксидів і специфічні пігменти [54].

Високим вмістом і хорошим збереженням каротиноїдів в плоді протягом тривалого періоду відрізняються морква і гарбуз. Тривалий час вони були якнайкращими видами природної сировини для отримання препаратів каротину. Забарвлення, яке каротиноїди додають моркві, визначається кількістю подвійних зв'язків в аліфатичному ланцюзі, але не залежить від будови бічних кіл. Чим більше подвійних зв'язків, тим інтенсивніше забарвлення. Всі натуральні каротиноїди можуть розглядатися як похідні лікопину - каротиноїда, що міститься в плодах томатів, а також в деяких плодах і фруктах. α -каротин відрізняється від β -каротину положенням подвійного зв'язку в одному з циклів, розташованих по кінцях молекули. На відміну від α - і β -ізомерів гамма-каротин має тільки один цикл.

Каротиноїди в коренеплодах моркви знаходяться в двох станах - у вільному кристалічному і в пов'язаному з крохмалем.

Каротин моркви роздільний на ряд ізомерів, основним з яких є β -каротин. Окрім нього в зрілих коренеплодах моркви міститься до 15 % α -каротину, невелика кількість γ -каротину, каротиноїдів-ксантофілів. Оранжево-червоні (каротинні) сорти моркви найбільш багаті на каротин і містять його від 5,4 до 19,8 мг на 100 г сирової речовини; деякі спеціально виведені сорти - до 21,6 мг% [57].

До складу коренеплодів моркви, окрім каротину, входять і інші жиророзчинні вітаміни (Д, Е, К), значна кількість водорозчинних вітамінів В₁, В₂, РР, С, а також фізіологічно активні речовини: стирол, лейцин, ферменти і деякі мікроелементи - мідь, йод і ін., що ще більше підвищує її харчову цінність. Вміст аскорбінової кислоти в коренеплодах у сортів моркви, що містять каротин, невеликий (5...10мг %) [58].

За вмістом вітамінів групи В морква займає середнє місце серед овочевих рослин. Їх кількість в моркві наступне: В₁ - 0,12...0,16 мг%, В₂ - 0,2, РР - 1,00. Рутини і кверцетин в моркві не виявлені. З речовин, що відносяться до класу дубильних в коренеплодах моркви є хлорогенова і каваова кислоти [57; 58].

Залежно від ґрунтових і кліматичних умов, а також від сорту морква відрізняється значним вмістом сухих речовин (10...12%), велика частина яких складається з цукру (7 %). Серед моносахаридів у моркви переважає глюкоза, в меншій кількості фруктоза. З полісахаридів морква містить крохмаль (1,5...6,6 %), клітковину (до 1 %). Важливе значення має морква завдяки наявності пектинових речовин (0,37...2,93 %), які надають сприятливу дію на обмін речовин організму людини і сприяють виведенню радіоактивних елементів. Кислотність моркви невисока (до 0,1 %), і обумовлена змістом яблучної кислоти і її калієвої солі, а також наявністю лимонної і в невеликих кількостях янтарної і фумарової кислот [54].

У складі мінеральних елементів переважає калій (200 мг%), менше міститься кальцію (51 мг%) і натрію (21 мг%). Проте порівняно з іншими коренеплодами в моркві міститься менше калію, але більше натрію і кальцію. За вмістом бору (200 мг%) морква займає перше місце серед інших овочів. Багато також накопичується різних галоїдів, зокрема броду і йоду. Міститься невелика кількість марганцю, цинку, сліди алюмінію і заліза [39].

Вміст жиру в коренеплодах моркви в середньому 1 %. Жири, виділені з коренеплодів, характеризуються великою кількістю ненасичених жирних кислот і мають високі йодні числа. Жирнокислотний склад морквяної олії представлений наступними кислотами (у % до олії): пальмітинова - 4, олеїнова - 14, лінолева - 24, петрозелинова - 58 [54].

Залежно від форми коренеплоду, скороспілості, забарвлення, врожайності, лежкості сорту моркву розділено на сортотипи. Сортотипи моркви, що містить каротин, наступні: Нантська, Шантане, Валерія, Каротель.

Найбільш високим вмістом каротиноїдів відрізняються сорти моркви Шантане, Нантська і Лосиноостровська, а також сорт гарбуза Вітамінний. Завдяки селекційному відбору, застосуванню стимуляторів зростання, ферментації і опромінюванню насіння, застосуванню добрив значно підвищилася не тільки врожайність цих культур, але і вміст в них каротиноїдів.

Цінується морква, що володіє ніжною і соковитою м'якоттю однорідного інтенсивного яскраво-оранжево-червоного кольору з маленькою серцевиною яскравого забарвлення, без волокон, з високим вмістом цукру і каротину [59].

У моркви, як і у інших коренеплодів, розрізняють три основні частини: головку, що несе листя, бруньки і що зберігає сліди відмерлого

листя; середню частину - шийку з хвостовою частиною коренеплоду і власне корінь [60].

Концентрація каротину в різних зонах коренеплоду моркви неоднакова: найбільша - в середній частині флоєми, в ксилемі - в 2...3 разу менше, ніж у флоємі, причому найбільш бідна центральна частина ксилеми [56].

Каротини в моркві можуть знаходитися в клітках, далеких від камбію, у вигляді кристалів, а в клітках, близьких до камбію, у вигляді каротино-крохмальних комплексів, тобто пластид. Тому чим тонше подрібнений досліджуваний матеріал, тим повніше з нього можна витягнути каротиноїди. Оскільки каротиноїди є жиророзчинними речовинами, то перед їх екстракцією матеріал зневоднюють. Внаслідок цього можна припустити, що для витягання каротиноїдів з рослинної клітки, необхідно провести ряд технологічних операцій (термічних, механічних) для інтенсифікації процесу екстракції жиророзчинних пігментів.

Перспективним джерелом біологічно цінних продуктів харчування, зокрема жиророзчинних вітамінів, вважається антарктичний криль [61; 62; 63].

Популяція антарктичного криля вважається найбільшою з водних тварин на нашій планеті [64]. Звідси зрозумілий інтерес до вивчення його сировинних ресурсів. За орієнтовною оцінкою, даною на 13 сесії ФАО ВООЗ (Рим, 1979г.), ресурси антарктичного криля оцінюються від 0,5 до 6 мільярдів тон і практично не зачеплені, а потенційно можливе річне вилучення його за умови відновлення запасів і раціонального рибальства може скласти близько 50 мільйонів тон [49]. За іншими даними можлива величина вилову криля коливається від 5 до 160 мільйонів тон [65-67].

Криль в даний час є єдиним видом гідробіонтів, освоєння запасів якого дозволить збільшити загальний об'єм промислу більш, чим в два рази [68].

До складу ліпідів криля-сирцю входить: 63,5 % триглицеридів, 3,8 - вільних жирних кислот, 4,2 - дигліцеридів, 4 - моногліцеридів, 4 - фосфоліпідів, 2 - стеринів, 3 - стероїдів, 7,4 - каротиноїдів, 8,2 - воску і вуглеводів [69].

У численних роботах указується на те, що ліпіди криля є потенційними джерелами жиророзчинних вітамінів А, Е, Д, каротиноїдів [61; 63; 70-75].

Указується на значний вміст вітамінів А, Е, Д, каротиноїда - астаксантина в крилі. Так в 100 г сирого криля містилося: вітаміну А – 50...700, астаксантину – 600...8700, токоферолів 144...781, провітаміну Д - 3 мкг [61].

У роботі [76] було показано, що до складу каротиноїдів криля входять астаксантин, ефір астаксантина, криптоксантин, β-каротин,

астоцин. Автори відзначають, що пігменти криля утворюють комплекси з фосфоліпідами, стеринами і вільними жирними кислотами, які можна зруйнувати тільки органічними розчинниками.

На думку інших дослідників до складу каротиноїдів криля входять: атаксантин - 15...25 %, атаксантиновий ефір двоосновної кислоти - 40...50, атаксантиновий моноефір - 30...40, неідентифіковані пігменти - 5...15, імовірно ретро-каротиноїди [77].

Є нечисленні літературні дані про вміст вітамінів і каротиноїдів в мороженому крилі. На значні концентрації каротиноїдів в мороженому крилі указується в роботі [75].

За даними автора цілому у крилі містилося (мг/г): вільного атаксантину - 10...11, зв'язаного атаксантину - 19...27, контаксантину - 1...2, неідентифікованих каротиноїдів - 0,7...1,3. Результати досліджень свідчать про домінування у складі каротиноїдів мороженого криля - атаксантину, що знаходиться як у вільному, так і в зв'язаному стані.

У ліпідах мороженого криля, що зберігався три місяці при температурі - 18⁰ С, містилося в % (від маси всіх ліпідів): вітаміну А - 0,03; вітаміну Д - 0,0045; каротиноїдів - 0,14 [54].

Таким чином, ліпіди криля є багатим джерелом жиророзчинних вітамінів і каротиноїдів.

У зв'язку з тим, що біологічна рідина, що одержується при комплексній переробці криля і становить 50 % маси криля, містить значну кількість цінних компонентів, представляє науковий інтерес аналіз робіт по вивченню її властивостей в процесі отримання і залежність їх від тривалого зберігання криля.

На значний вміст вітамінів і каротиноїдів в біологічній рідині криля указується в роботі [78]. За даними авторів в біологічній рідині містилося (мг/100 г): каротиноїдів - 3,0; вітаміну А - 30,0; вітаміну Е - 200,0. У ряді публікацій [76; 79] дослідники відзначають, що при зберіганні ракоподібних, у тому числі і криля, можливо утворення білок-ліпідних комплексів. Дослідженнями встановлено, що в морських безхребетних ряд пігментів знаходиться в з'єднанні з білками. Одним з таких компонентів є ововердин, до складу якого входить кисневмісний каротиноїд - атаксантин. Окрім хромопротеїдів, каротиноїди утворюють з'єднання з ліпідами [80].

3.4 Фізико-хімічні властивості каротиноїдів

В даний час відома велика кількість різних, споріднених один одному по будові каротиноїдів, що містяться в рослинних і тваринних організмах (їх можна також одержати напівсинтетичним або синтетичним способом). Всі вони є похідними або ізомерами початкового вуглеводня β-каротину C₄₀H₅₆ [81]. Молекула β-каротину складається з двох β-іононних циклів, які сполучені між собою ланцюговим аліфатичним угрупованням,

що включає дев'ять ненасичених зв'язків (два інших знаходяться в циклах). Ці угруповання можна розглядати як чотири метил бутадієнових (ізопренових) залишків, попарно розташованих з обох боків від центру симетрії молекули [82]. Причина інтенсивного забарвлення каротину полягає в кон'югації подвійних зв'язків проміжного аліфатичного ланцюга, який служить, таким чином, класичним хромоформом колагенового типу. З формули видно також можливість існування значного числа ізомерів β -каротину - як структурних, так і просторових [82].

У складі різних плодів і ягід виявлено понад 80 каротиноїдів. До них відноситься і сам β -каротин, його природні, структурні і деякі просторові ізомери, аліфатичний ізомер каротину - лікопін, а також значна кількість каротиноїдів, окси- і оксопохідних структурних ізомерів β -каротину (кринтоксантин, рубиксантин, зеаксантин, ліноксантин, ксантофілл, мікофілл, мутатоксін, флавоксантин, виолксантин і ін.) [82].

Велике значення має А-вітамінна активність каротиноїдів, що містяться в об'єкті [83]. Згідно існуючим уявленням, активність їх залежить від наявності в молекулі хоч би одного незаміщеного β -іононового циклу в полієновому ланцюзі, що включає не менше п'яти зв'язаних подвійних зв'язків. Саме з цих структурних елементів молекули каротиноїду і утворюється в організмі людини і тварин вітамін А. Виходячи з цих уявлень, найбільшою А-вітамінною активністю володіє β -каротин. Відсутність активності спостерігається в тих випадках, коли обидва цикли заміщені або поліметиновий ланцюг дуже короткий.

Спостереження останніх років свідчать про те, що ступінь А-вітамінної активності каротиноїдів не завжди знаходяться в повній відповідності з їх структурою. У ряді випадків біологічна активність (мабуть і не А-вітамінна) відзначається навіть у каротиноїдів, будова яких її не припускає [50]. Є на увазі, перш за все, відомості про вплив ксантофілу на зростання і розвиток курчат раннього віку і про біологічну активність тих каротиноїдів, які раніше вважали структурними попередниками вітаміну А. Ці факти сприяють переоцінці колишніх уявлень про те, що між природними каротиноїдами інтерінверсія неможлива, указують на необхідність переглянути пропозиції про структурні переходи, що зокрема відбуваються в живому організмі. Слід також враховувати можливі функції каротиноїдів, не залежні від їх А-вітамінної активності [49].

В даний час встановлені два шляхи окислювального розщеплювання вуглеводневого ланцюга каротиноїдів і перетворення їх у вітамін А в організмі людини і тварин. Перший шлях метаболізму - розщеплювання вуглеводневого ланцюга каротину по центральному подвійному зв'язку за допомогою ферменту каротиндіоксигенази [84]. При цьому утворюються ако-каротиноли і низькомолекулярні продукти окислення. Ако-каротиноли перетворюються на ако-каротинові кислоти, що володіють біологічною

активністю вітаміну А. Другий шлях - розщеплювання каротину по β -іонному кільцю з утворенням 4-кеторетинилпальмітату, що перетворюється на 4-кеторетинол, 4-кеторетиналь, 4-кеторетиноєву кислоту [84].

У присутності інгібіторів розщеплювання каротину по периферичних подвійних зв'язках (антиоксидантів, вітаміну К) і за наявності вітаміну В₁₂, а також повноцінного білкового харчування, що підвищує активність каротиндіогсігенази, кількість молекул каротину, що розщеплюються по центру, а також їх перетворення у вітамін А збільшується в 1,5...2 рази. Таким чином, засвоєння вітаміну А може бути збільшене на 30...50 % [48].

На А-вітамінну активність каротиноїдів робить вплив і стереоконфігурація їх молекул. Найбільшою біологічною активністю володіє повна транс-конфігурація. Як правило, кожен цис-поворот подвійного зв'язку поліметинового ланцюга викликає пониження біологічної активності [84]. На А-вітамінну активність каротиноїдів впливає не тільки будова і конфігурація їх молекул, але і властивості природних джерел, в яких вони знаходяться і можливості конкретного живого організму їх засвоювати [49]. Стереоізомери володіють, як правило, значно меншою активністю, ніж каротиноїди, що знаходяться в транс-конфігурації (за виключенням про- γ -каротину). Низька активність пояснюється розщеплюванням подвійного зв'язку і окисленням. Наприклад, ізомеризація в положенні С9 транс- β -каротину і утворення β -іонового кола призводять до різкого зниження його біологічної активності [49]. Окислення одного або обох кіл також знижує А-вітамінну активність. Тому продукцію, що містить каротиноїди, необхідно оберігати від дії світла, теплоти, окислення і інших чинників, що викликають їх ізомеризацію [49]. Також каротиноїди чутливі до дії лугів [49]. Під впливом різних чинників можливо також перетворення одних каротиноїдів в інші, поява цис-ізомерів, утворення артефактів, тобто речовин або продуктів їх руйнування, що не утворюються за нормальних умов [82].

До загальних властивостей каротиноїдів відноситься їх нерозчинність у воді і хороша розчинність в багатьох органічних розчинниках. Каротиноїди-вуглеводні розчиняються в сірковуглеці, хлороформі, бензолі, гексані, петролейному ефірі, бензині. Каротиноїди, що містять гідроксили, краще розчиняються в спиртах (метанолі, етанолі) [49]. До характерних властивостей каротиноїдів відноситься їх здатність вибірково адсорбуватися в мінеральних і деяких органічних адсорбентах, що дозволяє за наявності навіть незначних структурних відмінностей відокремлювати їх один від одного за допомогою хроматографії [83].

Розчини каротиноїдів в органічних розчинниках при спектрофотометричних дослідженнях дають характеристичні смуги поглинання в основному у видимій області спектру, а стереоізомери

показують їх також і в ультрафіолетовій області спектру [50]. Це один з найбільш точних показників, використовуваних при ідентифікації речовин цього ряду. Для окремих каротиноїдів характерні деякі специфічні реакції, зокрема кольорові [49].

Аналізуючи вищевикладене можна зробити висновок що, А-вітамінна активність залежить не тільки від структури молекули каротиноїда, але і від їх стереоконфігурації. Це, а також фізико-хімічні властивості каротиноїдів обумовлюють способи їх екстаркції і подальшого використання каротиноїдних препаратів.

3.5 Технологія отримання харчових жирів збагачених каротиноїдами моркви

3.5.1 Способи екстракції каротиноїдів моркви рослинними оліями

Каротиноїди як хімічну сполуку можна одержувати декількома способами: хімічним синтезом, мікробіологічним синтезом і екстракцією з рослинної сировини [49].

За кордоном в основному використовуються синтетичні каротиноїди, що володіють в порівнянні з природними більшою стійкістю [85].

Синтетичний β -каротин вперше був одержаний в 1950 році в Швейцарії. У колишньому СРСР найбільш раціональний варіант синтезу β -каротину розроблений в лабораторії полієнових з'єднань НВО «Вітаміни», але в промислових умовах він не випускається [86].

Легке руйнування кристалів каротиноїдів під дією кисню повітря і світла, а також нерозчинність у воді не полегшує їх використання у виробництві і вимушує розробляти спеціальні методи їх застосування [49].

На сьогодні хімічний синтез каротиноїдів практично не застосовується через трудомісткість і вибухонебезпеку. Для промислового застосування використовують мікробіологічний синтез і екстрагування каротиноїдів з рослинної сировини різними розчинниками [87].

При мікробіологічному синтезі як продуценти каротиноїдів найбільш вивчені фотосинтезуючі бактерії *Phodospirillaseae*, *Chlorobiceae*, *Chloroflexus*.

У цієї групи мікроорганізмів виявлено близько 85 різних каротиноїдів, якісний і кількісний склад яких, значною мірою, визначається умовами культивування. Найчастіше зустрічаються аліфатичні скелети з полієновим ланцюгом, що змінюється, несучі третинні гідроксі- або метоксігрупи [49].

Виробництво β -каротину на основі культивування фотосинтезуючих бактерій є двоетапним. Спочатку накопичується біомаса мікроорганізму, потім утворюється β -каротин. Після закінчення процесу ферментації грибний міцелій відокремлюють і висушують. Висушений і

стабілізований антиоксидантами міцелій подрібнюють і екстрагують з нього загальні каротиноїди гідрокарбовоними або хлоргідрокарбовоними розчинниками. Потім проводять переосадження і кристалізацію розчинниками (ацетон, етанол) з отриманням кристалічного β -каротину. В деяких випадках міцелій екстрагують очищеними рослинними оліями з отриманням масляних розчинів, багатих на каротиноїди [49]. У кристалічному вигляді β -каротин більш схильний до окислювального розпаду, чим в маслах. Найбільш стабільний він в кукурудзяній і соняшниковій олії [49].

Препаратами мікробіологічного β -каротину можливо підфарбовувати і вітамінізувати різні продукти харчування, що містять жирову фазу.

Проте раціональніше використовувати препарати каротиноїдів на основі натуральної сировини. Вони не тільки нешкідливі, але і володіють біологічною активністю і, як правило, містять комплекс вітамінів [88].

Для отримання препаратів каротину в промисловому масштабі доцільніше всього використовувати, зрозуміло, нехарчову рослинну сировину. Великі перспективи в цьому відношенні мають лугові трави, що відрізняються значним вмістом каротину [85]. Виділення каротину з цінних своєю харчовою гідністю плодів, як наприклад абрикос, злив та ін., безумовно нераціонально [49]. Разом з цим ягоди горобини і особливо обліпихи цілком перспективні як сировина для отримання препаратів каротинів. Найбільш технологічною сировиною для цієї мети є морква - джерело майже чистого каротину, що є найбільш цінною її складовою частиною [51].

Технологічні прийоми отримання препаратів каротину залежать від виду сировини, що використовується.

Різними дослідниками запропонований ряд способів отримання препаратів каротину з коріння моркви. Всі ці способи можна розділити на дві основні групи:

1) способи, засновані на віджиманні соку з подрібненої морквяної маси, виділенні з нього осаду, що містить каротин, і екстракції каротину з цього осаду;

2) способи, засновані на зневодненні подрібненої моркви і екстракції з неї каротину за допомогою органічних розчинників.

При цьому зневодненні може здійснюватися:

а) висушуванням матеріалу;

б) частковим відпресовуванням з нього соку з поверненням осаду відфільтрованого соку до загальної маси сировини, що піддається потім дії водовіднімаючих засобів;

в) фіксацією каротину в рослинній клітці і подальшим віджиманням від сировини соку, позбавленого каротину;

г) застосуванням тільки водовіднімаючих реагентів.

Найбільш раціональною є перша група способів, оскільки при роботі по такій схемі немає необхідності в обезводненні всієї маси початкової сировини. Екстрагуванню піддається лише осад, що виходить з соку в невеликій кількості. Арно [94] запропонував спосіб для препаративного виділення каротину з моркви, який був вдосконалений Розенбергом, що полягає в осадженні каротину з соку пастою, що складається з окислу свинцю і нейтрального оцтовокислого свинцю в співвідношенні 1:1 з додаванням невеликої кількості води. Розчин обмивався, промивався водою. Далі слідувала відгонка петролейного ефіру, розчинення залишку в сірковуглеці і кристалізація каротину при додаванні абсолютного спирту. Згодом Розенберг запропонував як реагент хлористий магній [79]. По схемі Всесоюзного вітамінного інституту осадження каротину з морквяного соку проводиться шляхом додавання хлористого магнію і аміаку. Каротин адсорбується на осаді гідроокису магнію, адсорбат відділяється і висушується, каротин витягується з висушеного матеріалу ефіром, екстракт очищається, розчинник відганяється, і каротин виділяється в кристалічному стані або переводиться в концентрат [49].

Існує спосіб виділення каротину з морквяного соку при змішуванні його з свіжоосаджуваним гідроокисом магнію (2,5 г на літр соку), де адсорбція протікає протягом 12...24 годин. Після декантації верхнього шару рідини осад, що залишився, центрифугується, висушується при 30...35 °C і екстрагується сірчанним ефіром [89].

Згідно Балаховському, каротин з морквяного соку може бути вилучений разом з осадом вуглекислого кальцію, що утворюється. До соку додається сода, а потім хлористий кальцій [87]. Мацко вважає найбільш зручним реагентом для осадження каротину з морквяного соку вісімнадцативодний сірчаноокислий алюміній [49].

Автор [85] запропонував промислову схему отримання препаратів каротинів, з моркви, за якою сира морква подрібнюється в мезгу, з якої відпресовується сік. Залежно від ступеня подрібнення одержується різна кількість соку. Максимальний вихід відноситься до подрібненої лежалої моркви при тиску в 270...400 атмосфер. При подрібненні одержаний вихід соку в межах 65...68%. До соку додається сірчаноокислий алюміній до отримання 0,3...0,5 % кристалічного сульфату в розчині. Осад, що містить каротин, центрифугується і сушиться спиртом. Перед екстракцією до сухого осаду, що містить спирт, додається заздалегідь висушений жом, для створення пористої маси, що легко екстрагується, і використовується каротин, що залишився в жомі. Екстракцію автор рекомендує проводити бензином або петролейним ефіром з додаванням 10 % етилового спирту.

Застосування як осаджувач для каротину різних неорганічних з'єднань знижує харчову цінність адсорбенту соку, що містить до 7...8 % цукрів, що залишаються після виділення каротину, а також білкового

залишку після екстракції. Мацко намагався виділити каротин з соку центрифугуванням при 2500...3000 оборотах в хвилину. При цьому спостерігалось розшарування забарвлених і білих осадів. Проте, основна маса соку зберігала яскраво-оранжевий колір, що свідчило про осадження невеликої частини каротину [85].

Вечір запропонував осаджувати каротин додаванням до морквяного соку деякої кількості харчової кислоти (лимонної, молочної, яблучної) до значення рН, рівного 4,5, тобто відповідного ізоелектричній крапці білка. При цьому каротин адсорбується на випадному білку. Одержаний коагулят фільтрується, а прозорий, солом'яно-жовтого кольору сік, що залишається, може бути використаний як харчовий продукт. Як сировину автор застосовував три сорти моркви: Валерія, Нантская і Геранда. Вміст каротину в них відповідно дорівнювався 21,6, 19,7 і 14,6 мг% [51].

Одержуваний в результаті описаного процесу зневоднений під вакуумом сухий коагулят каротину розтирався з рослинною олією, і таким препаратом вітамінізувався маргарин. З вологого коагуляту, промитого спиртом без подальшого висушування, витягувався кристалічний каротин екстракцією органічними розчинниками. За даними автора з 1 кг вологого коагуляту можна одержати 7 г каротину в кристалах. Відфільтрований морквяний сік володів хорошими смаковими якостями, особливо в комбінації з журавлинними екстрактами [85].

Найменше трудомісткий спосіб виділення каротину з морквяного соку можливо шляхом нагрівання його до температури згортання білків, без додавання яких-небудь реагентів. При цьому каротин кількісно фіксується на частинках білкового коагуляту. Нагрівання можна проводити або шляхом пропускання пари, або шляхом підігрівання ззовні. Червоно-бура маса коагуляту, що виділяється при цьому з соку, в більшій своїй частині спливає на поверхню, частково ж опускається на дно судини.

На аналогічному ж принципі заснований спосіб виділення каротину з морквяного соку, розроблений Балаховським і Булгаковим [85]. Різниця полягає лише в тому, що в даному випадку до тільки що віджатого морквяного соку додається деяка кількість яєчного білка і потім слідує нагрівання. При цьому виходять щільніші і легше фільтровані осад. Осад потім піддається екстрагуванню сірчанім ефіром (заздалегідь промитим лугом і перегнаним для видалення перекісних з'єднань). Автори проводили процес екстракції в апараті Сокслета або в спеціально сконструйованому ними мікроекстракторі. Після відгонки ефіру із залишку каротину, готувалися масляні або кристалічні препарати каротину [49].

Балаховській і Булгаков одержали описаним вище способом препарати з свіжої, а також з солоної моркви. Сік солоної моркви має кислу реакцію, а тому повинен бути нейтралізований до нейтральної реакції на фенолфталеїн ще до введення яєчного білка. У всьому іншому прийоми обробки залишалися тими самими [49].

Очевидно, що спосіб Балаховського і Булгакова із застосуванням яєчного білка як допоміжного матеріалу, не може застосовуватися на крупному виробництві. Втім, і самі автори призначають його для отримання препаратів каротинів в незначних масштабах, наприклад, в умовах медичних і ветеринарних лабораторій.

Друга група способів вилучення каротину з моркви і приготування препаратів каротинів, передбачає попереднє обезводнення сировини і подальшу екстракцію з нього пігменту.

Найбільш простим варіантом у ряді таких способів є варіант, що включає сушіння, подрібнення і екстракцію органічним розчинником. Були зроблені неодноразові спроби застосувати цей підхід для отримання препаратів каротинів, в крупних масштабах. Проте, у висушеній морквяній масі швидко знижувався зміст каротину навіть при нетривалому зберіганні. За максимально сприятливих умов шляхом екстракції петролейним ефіром вдавалося перевести в екстракт лише близько 63 % каротину, що міститься в сухому матеріалі (якщо вести процес при допустимих у виробничих умовах кількостях розчинника і тривалості екстракції). Як відходи, що не знаходять собі харчового застосування, виходив шрот, що утримував в собі значну кількість розчинника. В кращому разі вдавалося переводити в продукт лише близько 35 % каротину, що містився в початковій сировині [49].

Тому, завдання ряду дослідників полягало у вивченні можливості заміни операції повного або часткового висушування морквяної маси перед екстракцією іншим способом зневоднення. Був запропонований спосіб для отримання каротину з моркви, що полягає в подрібненні моркви до розміру частинок близько 1,5 мм в діаметрі. При цьому маса легко відпресовується, сік фільтрується, осад, що залишається на фільтрі, змішується із залишком віджатої морквяної маси. Суміш залишків зневоднюється багатократним промиванням 95 % спиртом за температури 12...15 °С, фільтрується, віджимається, а потім відпресовується. Одержаний жовтувато-коричневий спиртний розчин містить невелику кількість каротину (близько 1,3 % від загальної кількості). Далі слідує екстрагування каротину з маси, що відпресувалася, в перколяторі сірковуглецем або петролейним ефіром протягом близько 36 годин. Із згущеного екстракту був виділений кристалічний каротин з точкою плавлення 175...176 °С. Проте, практичного застосування цей спосіб не одержав [85].

Зневоднення морквяної маси можна здійснити також і іншими шляхами. Так, при варінні моркви без доступу повітря каротин адсорбується на білку, що коагулює, безпосередньо усередині клітки. В цьому випадку при пресуванні морквяної маси каротин залишається в жомі. Після зневоднення жому ацетоном каротин може бути витягнутий з нього звичайним екстрагуванням (наприклад, петролейним ефіром). Проте

сік з вареної моркви відпресовується насилу [67]. Панченко запропонував обробляти тонку морквяну стружку 4%-им вапняним молоком, що також забезпечує коагуляцію білків усередині клітки і адсорбцію на них каротину. При пресуванні оброблена у такий спосіб стружка легко віддає прозорий, позбавлений каротину сік. З жому каротин вилучається звичайним екстрагуванням [82].

За способом Дронова каротин з морквяної маси виходить без сушіння або пресування останньої - за допомогою обробки одними лише органічними розчинниками. Дронов застосував метод дифузії з бінарними робочими рідинами. Одна з них є водовіднімаючим чинником (спирт), інша - що екстрагує (петролейний ефір, екстракційний бензин, діхлоретан і ін.). Екстракт, що одержують в дифузійній спирто-ефірній батареї, розділяється на два шари. Екстракт ефірно-каротину обмилується, промивається, зневоднюється і концентрується. З концентрату може бути одержаний кристалічний каротин. Шляхом концентрації спиртоводного екстракту виходить солодкий морквяний концентрат. Ефект вилучення каротину при такому способі складає 95...98 % і більш. Вихід морквяного концентрату 10...15 % до ваги сирої моркви. Він містить до 60 % загального цукру (зокрема до 40 інверсного), близько 5 білкових речовин і 4,3 зольних елементів, і може бути використаний як харчовий продукт. Маса висушеного жому складає 4...6 % до ваги сирої моркви [49].

Автор [49] відзначає, що робота за запропонованим їм способом пов'язана з необхідністю застосування великих кількостей органічних розчинників (200...300 % до маси моркви). Ця обставина, а також вогнебезпечність, необхідність регенерації розчинників і інші незручності подібного технологічного процесу вельми знижують його доцільність і виключають можливість його широкого розповсюдження.

Аналізуючи літературні дані можна припустити, що найбільш ефективним і зручним для застосування препаратом каротину є стандартний масляний концентрат. Він застосовується не тільки як профілактичний засіб, але і для вітамінізації великого ряду харчових продуктів. Потреба в кристалічному каротині значно менша [48]. Він потрібен в спеціальних медичних випадках для приготування водно-колоїдних розчинів, є стандартом в колориметрії, служить еталоном в науково-дослідницьких роботах. З нього можуть бути також виділені окремі ізомери в чистому вигляді [48]. Отримання масляних концентратів каротину шляхом розчинення в маслі кристалічного каротину, що практикувалося раніше, в даний час визнається недоцільним і таким, що здорожує препарат. Виробництво масляного концентрату каротину в кристалічному стані у виробничому масштабі пов'язане з необхідністю найекономішнього доцільного рішення проблеми вилучення жиророзчинного пігменту, оточення його в рослинній клітці водним середовищем, і очищення одержаного екстракту від баластних речовин. Не

дивлячись на простоту, що здається, це завдання достатньо складне, і розв'язання його пов'язано з підбором відповідних раціональних методів ізоляції пігменту від водного середовища і найбільш рентабельних прийомів екстракції доступними розчинниками. Невипадково цілий ряд способів промислового виділення каротину з рослинної сировини веде своє походження від аналітичних методик визначення каротину [90].

Існують інші, простіші способи, збагачення продуктів каротиноїдами – додавання до них препаратів з рослинної сировини, що містять каротин, отримання яких не пов'язане з екстракцією пігменту. Це різного роду сухі порошки з люцерни, горобини і інших матеріалів, що містять каротини. Виробляються також препарати каротину у вигляді рослинних паст, квашених і маринованих продуктів, коагулятів і ін. [49].

Промислове виробництво препаратів каротину з моркви існувало тільки в колишньому Радянському Союзі. Прийнята на підприємствах технологічна схема отримання препаратів каротину безперервно уточнюється і удосконалюється. Спочатку намічена схема складалася з наступних етапів: подрібнення моркви в мезгу; віджимання з мезги соку; осадження хромопластів шляхом хімічної обробки соку; відділення осаду; висушування осаду; екстракція каротину з сухого осаду органічним розчинником; відгонка розчинника; отримання сирого кристалічного каротину із залишку; розчинення кристалічного каротину в маслі [84].

Для вітамінізації продуктів харчування можуть використовуватися масляні, порошкоподібні і водорозчинні форми β -каротину [91].

Раніше в колишньому СРСР використовувався тільки 0,2 %-ий масляний розчин β -каротину для забарвлення і часткової вітамінізації сиру, масла, майонезу, при виробництві хлібобулочних виробів. Але його товарна форма не застосовувалася для продуктів з обмеженим вмістом жиру, тому була розроблена технологія отримання товарної форми “Суспензія β -каротину в жирі”, що є модифікованими кристалами β -каротину в жирі в кількості 10, 20 і 30 %. На основі суспензії розроблені рецептури драже, начинки для вафель, вершкових кремів для тортів і тістечок [33]. Проте, відмічена непридатність цього препарату для виробництва мармеладу, напоїв і концентратів для напоїв [32].

В даний час основний виробник і постачальник каротину на світовий ринок - фірма Hoffman la Roche (Швейцарія), що одержує каротин методом хімічного синтезу і що випускає його в різних формах: суспензія, порошок і емульсія [92].

НВО “Вітаміни” розробило водорозчинну форму синтетичного β -каротину у вигляді комплексу каротину з β -циклодекстрином під торговою маркою “Циклокар”. Проте препарат достатньо доріг. Дослідницька корпорація МТД (Зеленоград) організувала випуск рідкого синтетичного препарату каротину в комплексі з емульгатором «Твін-80» «Веторон», що є розчинами концентрацією 2,5 і 10 %. Проте, даний емульгатор

відноситься до заборонених до застосування харчових добавок в Росії [29].

На кафедрі “Біотехнології, екології і сертифікації харчових продуктів” МДУХП розроблена технологія отримання водорозчинної форми каротину у вигляді порошку на основі 30%-ної мікробіологічної пасти каротину Єкатеринбургського заводу медпрепаратів. Відомо, що каротин у вільному стані - нестійке в часі з'єднання, а для застосування в харчовій промисловості активність препарату повинна зберігатися протягом 6 міс, тому необхідне введення стабілізатора, що перешкоджає руйнуванню каротину під час зберігання [40].

У 1981 році вперше в Україні було організоване промислове виробництво каротину мікробіальним синтезом з використанням гриба *Blakesb. trispora* для кормових потреб, а з 1990 року - для потреб харчової і медичної промисловості [93]. Зараз препарати β -каротину, як радіопротекторна добавка і нешкідливий харчовий барвник, входять в рецептури деяких кондитерських виробів (пряники, вафлі, печиво, крекери, цукерки, креми для тортів і тістечок), харчових концентратів (супів, других страв, молочних сумішей), продукції масложирової промисловості (маргарин, майонез), хлібобулочних виробів, молочної продукції (згущене молоко, вершкове масло, тверді і м'які сири) [91].

Всі вищеперелічені технології мають свої переваги і недоліки. При використанні першої групи способів вилучення каротиноїдів, немає необхідності у висушуванні або обезводненні початкової сировини, проте, застосування як осаджувач для каротину різних неорганічних з'єднань знижує харчову цінність одержаних препаратів. Друга група - що включає обезводнення початкової сировини і подальшу екстракцію з неї пігменту, хоч і зберігає його біологічну цінність, але вимагає застосування великих кількостей органічних розчинників, що приводить до підвищеної вогнєнебезпечності, необхідності регенерації розчинників, впливає на подорожчання одержаних препаратів. У зв'язку з цим на сьогодні проблема вилучення каротиноїдів залишається актуальною.

3.5.2 Підготовка моркви для максимального екстрагування жиророзчинних вітамінів

При отриманні препаратів для харчової промисловості необхідно, перш за все, орієнтуватися на екологічну безпеку технології. При екстракції каротиноїдів неполярними розчинниками неминуха подальша відгонка екстрагента, що веде до подорожчання технології, а також екологічної небезпеки виробництва. Вилучення каротиноїдів за допомогою різних органічних розчинників є також вогнєнебезпечним, а відходи після екстрагування каротиноїдів з рослинної сировини неможливо використовувати як харчові або кормові [70]. Внаслідок цього раціонально використовувати як екстрагенти харчові жири.

Морква є одним з найбільш традиційних і доступних джерел каротиноїдів в раціоні харчування населення. Широке вживання моркви зумовлена високою харчовою цінністю її коренеплодів. Її вирощують повсюдно як смачний овоч і як основне джерело з'єднань природи - ізопрену, β -каротину. Багатовікова селекція моркви йшла шляхом посилення цієї ознаки. Згідно нормам харчування, рекомендованим АМН СРСР, потреба дорослої людини в моркві складає в середньому 11 кг в рік [56].

Для засвоєння і перетворення каротину у вітамін А виняткове значення має форма, в якій каротин вводиться в організм, і супутні йому речовини. Наприклад, розчин каротину в парафіновому маслі або в етиломиті майже зовсім не засвоюється. Каротин, який вводиться у вигляді рослинних препаратів або екстрактів значно краще засвоюється, якщо одночасно вживати жири [68]. Якщо ж вживати великі надлишки каротину, але без жирів, то кал людини або тварини стає надзвичайно багатим на каротин [83]. Внаслідок цього, очевидно раціональним є застосування препаратів каротиноїдів у вигляді його масляних концентратів [49].

Застосування в харчовій промисловості препаратів каротиноїдів обмежене також гідрофобністю цих пігментів. Через викладене вище за аналіз даних, нами був запропонований і вивчений процес екстрагування каротиноїдів з моркви жирами. На цьому принципі заснована технологія приготування масла ракового [80], при реалізації якої для вилучення пігментів каркаси варених раків підсмажують на вершковому маслі, щоб масло прийняло забарвлення раків. Подібний процес можна спостерігати і при пасеруванні моркви [95]. При здійсненні цього процесу каротиноїди дифундують в прогрітий жир, забарвлюючи його в жовто-оранжевий колір. Для вивчення процесу екстракції каротиноїдів з моркви, подрібнену моркву диспергували з жирами різної природи. Диспергування подрібненої моркви харчовими жирами приводить до фарбування останніх від світло-оранжевого до темно-червоного кольору (табл. 3.3)

Максимальне вилучення каротиноїдів з моркви спостерігається при диспергуванні подрібненої моркви рослинними оліями, ймовірно це пов'язано з тим що рослинні олії володіють нижчою в'язкістю, а отже здатні швидше розчиняти каротиноїди. Тваринні жири, як відомо, є тугоплавкими і для вилучення забарвлюючих речовин з моркви їх слід розплавляти до в'язкості відповідної рослинним оліям. Хоча кращий результат спостерігається при диспергуванні кукурудзяною олією (табл. 3.3), проте в цілях економічної ефективності і раціонального використання сировини в подальших дослідженнях ми використовуватимемо рафіновану дезодоровану соняшникову олію.

Таблиця 3.3

Вміст каротиноїдів в рафінованих дезодорованих оліях і тваринних жирах, одержаних після диспергування їх в подрібненій моркві, мг/100г

Дисперсійне середовище	Вміст каротиноїдів після диспергування
Соняшникова олія	8,7
Кукурудзяна олія	9,2
Соева олія	8,3
Масло вершкове	2,3
Свинячий жир	2,5
Яловичий жир	2,7
Пальмоядровий жир	4,5

Каротиноїди в моркві знаходяться в асоціативних зв'язках з різними біополімерами [96]. Підвищення повноти вилучення каротиноїдів може бути досягнуте за рахунок зниження міцності їх взаємодії зі складовими елементами пластид, в яких знаходяться каротиноїди в рослинній клітці [58].

Оскільки каротиноїди є жиророзчинними речовинами, то поза сумнівом, їх вихід буде залежить від вмісту сухих речовин в початковій сировині, що і узгоджується з одержаними нами даними (табл. 3.4).

Таблиця 3.4

Вплив вологості моркви на вихід каротиноїдів

Вологість подрібненої моркви %	Концентрація каротиноїдів, мг/100г
88,3	2,5
62,5	2,7
40,8	4,2
21,4	5,5
12,3	6,8
8,0	8,5

З табл. 3.4 видно, що із збільшенням сухих речовин в моркві зростає концентрація каротиноїдів в жировій фазі суспензії. Так при вмісті 92 ± 3 % сухих речовин в моркві (порошку) вихід забарвлюючих речовин максимальний. Очевидно, що одним з основних технологічних прийомів підготовки моркви до екстракції каротиноїдів є її сушка. Сушка-зневоднення проводиться також для запобігання або уповільнення фізико-хімічних, біологічних і інших процесів, сприяючих зниженню харчової цінності продуктів або їх псуванню. Висушування продукту до вмісту вологи 4...14 % знижує також ферментативні процеси [47].

Меншу ефективність екстракції жирами каротиноїдів з вологої моркви можна пояснити відмінністю в полярностях між вологою, присутньою в сировині і маслом, а також присутністю каротиноїдів у вигляді асоціатів з біополімерами сировини.

Сушені продукти мають меншу масу, займають значно менший об'єм, мають вищу енергетичну цінність в порівнянні з продуктами свіжими і консервованими іншими способами. Це в значній мірі полегшує їх транспортування і зберігання. Разом з тим в процесі сушки часто випаровуються ароматичні речовини, окислюються вітаміни і деякі інші компоненти. Висушений продукт не можна використовувати без попередньої підготовки [97].

Існує декілька способів сушки: нагрітим повітрям - конвективна, у віброкиплячему шарі, розпилювальна, контактна, вакуумна, сублімаційна.

Найбільш перспективним методом висушування рослинної сировини є сушка сублімацією, що дозволяє одержувати сировину з мінімальними втратами біологічно активних речовин [98]. Проте його використання для виробництва сушених овочів нерентабельне унаслідок дорожчезі процесу і дешевизни сировини [99]. Застосування високотемпературних способів теплової сушки веде до істотного погіршення якості овочів [100]. Аналіз цих даних дозволив використовувати новий прогресивний спосіб сушки овочів - метод змішаного теплопідводу (ЗТП-сушка).

Велика інтенсивність процесу ЗТП-сушки і особливості його динаміки, а саме низька середньоінтегральна температура і пошарове зневоднення визначають високі показники якості сушених овочів, які не поступаються показникам продуктів сублімацій [101].

Як затверджують [86], із сучасних способів виробництва сушених овочів, що швидко відновлюються, зневоднення методом змішаного теплопідводу є найбільш перспективним для промислового застосування. Про це свідчать експериментальні результати по ЗТП-сушці в широкому інтервалі температур. Якнайкращі показники якості були одержані при температурах 75...95 °С (табл. 3.5)[101, 29].

Таблиця 3.5

**Залежність фізико-хімічних показників
висушеної моркви від температури сушильного агенту**

Показник	Температура сушки, °С		
	75	85	95
Кінцевий вологовміст %	5,0	4,8	4,2
Коефіцієнт відновлення %	95	78	59
Втрати каротиноїдів %	0,5	1,7	3,9

Для сушки змішаним теплопідводом краще використовувати червону моркву сортів «Каротель», «Шантане», «Нантська», оскільки в них менший зміст води і більший вміст β -каротину і вітамінів, що дуже важливо для сухого продукту [71; 72].

Для підготовки сировини нами були досліджені різні способи сушки. Результати досліджень представлені у табл. 3.6.

Таблиця 3.6

**Залежність концентрації каротиноїдів в
жировому розчині від способу сушки моркви**

Спосіб сушки	Кількість каротиноїдів моркви в екстракті, мг/100 г
Природним чином на відкритому повітрі (морква не подрібнена)	5,2
Природним чином на відкритому повітрі (морква подрібнена)	6,6
У сушильній шафі (за температури 80 °С)	7,2
ЗТП-сушкою	8,6

Продукт одержаний після ЗТП-сушки здатний екстрагувати в жирову фазу найбільшу кількість каротиноїдів, що дозволяє рекомендувати застосування даного виду сушки для подальшого використання, як один з варіантів при екстракції каротиноїдів з сировини, що містить каротин, жирами.

Метою наших подальших досліджень було вивчення втрат жиророзчинних вітамінів моркви при отриманні морквяного порошку методом ЗТП-сушки. Після миття і чищення досліджувані зразки моркви бланшували парою протягом 5 хв. [102]. Потім зразки моркви подрібнювали на стружку з розмірами поперечного перетину 33 мм. Довжина стружки визначалася геометричними розмірами коренів. У сирій моркві визначали кількість жиророзчинних вітамінів - А, Е, каротиноїдів.

Проведені експерименти показали, що кінцевий вологовміст висушених зразків склав 5...8 %, а тривалість сушки до кінцевого вологовмісту дорівнювала 105 хв.

Вміст вітамінів в сирій моркві, морквяному порошку визначали фотометричним методом. Вміст жиророзчинних вітамінів в сирій моркві приведений в перерахунку на чистий жир. Одержані дані представлені у вигляді таблиці 3.7.

Втрати основних жиророзчинних вітамінів (вітамінів А і Е, каротиноїдів) при ЗТП-сушці мінімальні і складають від 8,5...9,5 % (для вітаміну Е) до 1,6...1,8 % (для каротиноїдів). Дані результати свідчать про незначні втрати біологічно активних речовин в сушеній моркві, що

дозволяє припустити, що харчові жири, збагачена каротиноїдами моркви, одержані шляхом прямої екстракції жиророзчинних вітамінів з сушеної моркви, матиме підвищену біологічну цінність.

Таблиця 3.7

Втрати жиророзчинних вітамінів в процесі ЗТП-сушки

Об'єкт	Вміст вітамін А, мг/100г	Вміст каротиноїдів, мг/100г	Вміст вітамін Е, мг/100г
Сира морква (початкова сировина)	0,5	20,0	1,8
Сушена морква	2,4	102,3	8,13
Втрати вітамінів при ЗТП-сушці %	3,4	1,7	9,0

Як свідчать деякі автори [54; 56; 58], каротини в моркві можуть знаходитися в клітках, далеких від камбію, у вигляді кристалів, а в клітках, близьких до камбію, у вигляді каротин-крохмальних комплексів, тобто пластид. Тому чим тонше подрібнений досліджуваний продукт, тим більше з нього можна вилучити каротиноїдів.

Нами був вивчений вплив ступеня дисперсності морквяного порошку на кількість екстагируемых каротиноїдів в олію. Результати представлені в таблиці 3.8.

Таблиця 3.8

Залежність кількості каротиноїдів в екстракті від ступеня подрібнення морквяного порошку

Розмір частинок, мкм	Концентрація каротиноїдів у рослинній олії після екстрагування, мг/100 г
Стружка 150x40x10	5,5
Частинки 100x100	7,3
Частинки 100...50	8,3
Частинки 20....50	8,5

З табл. 3.8 витікає, що концентрація каротиноїдів, що було вилучено з морквяного порошку, істотно залежить від ступеня його подрібнення. При подальших дослідженнях нами був використаний морквяний порошок, подрібнений в лабораторних умовах на мікромлині до розмірів частинок 20...50 мкм. У попередніх дослідах були встановлені режими роботи мікромлину, що забезпечують вказаний ступінь подрібнення. Розмір частинок при цьому визначали мікроскопічним

методом (мікроскоп МБИ-1 БЮЛАМ ЛОМО) з використанням окуляра і об'єктиву мікромметра 252.

За наслідками проведених досліджень можна укласти:

- з моркви методом прямої екстракції жирами можна екстрагувати жиророзчинні речовини (вітаміни А, Е і каротиноїди);
- слід використовувати для цих цілей моркву із змістом сухих речовин в межах 95...92 %;
- для отримання морквяного порошку раціонально використовувати метод змішаного тепlopідводу (ЗТП) - найбільш перспективного для промислового застосування, що дає мінімальні втрати жиророзчинних вітамінів і максимальний ступінь екстракції каротиноїдів в жировий розчин;
- ступінь дисперсності морквяного порошку складає 20...50 мкм;
- концентрація каротиноїдів вилучених з моркви складає 8,5 мг/100 г.

Враховуючи значний зміст фізіологічно важливих речовин в сирій моркві і морквяному порошку, нами встановлені чинники, що визначають раціональний процес екстракції цих речовин харчовими жирами.

3.5.3 Умови проведення екстракції жиророзчинних речовин моркви рослинними оліями

Авторами монографії встановлені оптимальні режими збагачення харчових жирів каротиноїдами. Джерелом каротиноїдів служила морква, підготовлена певним чином. Як об'єкти дослідження були вибрані три сорти моркви "Шантане", "Нантська", "Каротель". Ці сорти моркви містять каротиноїди в межах 10...20 мг/100 г продукту [60].

Процес екстракції направлений на якнайповніше вилучення каротиноїдів з моркви і максимально можливе їх збереження. Із зневодненої і подрібненої моркви каротиноїди вилучаються харчовими жирами, здатними не руйнувати пігменти.

Концентрацію каротину в жирі визначали спектрофотометричним методом, користуючись калібрувальним графіком, побудованим по стандартних розчинах чистого β -каротину.

Вивчений вплив на процес екстракції співвідношення маси морквяного порошку до маси рослинної олії; тривалості; температури. Крім того, визначені залежності виходу каротиноїдної рослинної олії від співвідношення компонентів і кількості екстракцій.

Експериментальні дані переходу жиророзчинних компонентів з морквяного порошку в рослинну (соняшникову) олію при змінному співвідношенні компонентів проілюстровано в таблиці 3.9.

Встановлено, що кількість каротиноїдів, що містяться в забарвленій опії залежить від тривалості екстрагування, співвідношення морквяного порошку і жирової фази.

Таблиця 3.9

**Ступінь екстрагування каротиноїдів
з порошку моркви різних сортів**

Співвідношення морквяного порошку і рослинної олії	Час екстрагування, тижнів T= 293 °К					
	1	2	3	4	5	6
	Концентрація каротиноїдів, мг/100 г					
	«Нантська»					
1: 4	2,2	6,2	6,7	8,7	6,8	6,8
1: 3	3,4	9,3	10,5	11,4	9,2	8,5
1: 2	6,2	8,2	10,7	12,5	9,3	9,3
1:1,5	9,5	14,9	15,2	15,5	13,9	13,1
	«Каротель»					
1: 4	2,3	5,6	6,1	8,2	7,8	5,1
1: 3	6,2	8,2	10,1	11,2	10,2	8,2
1: 2	7,2	9,0	10,3	12,8	10,1	9,4
1: 1,5	9,3	11,4	11,8	13,9	12,9	10,7
	«Шантане»					
1: 4	6,2	8,9	9,7	11,0	5,8	4,7
1:3	8,1	8,9	12,0	14,3	6,8	6,1
1: 2	9,8	10,4	12,8	14,4	10,8	7,8
1:1,5	10,2	12,2	15,0	15,4	11,2	10,5

Отримані результати показали, що кількість каротиноїдів, що містяться в оліє, збільшується в процесі екстракції протягом 4-х тижнів. Подібна кінетика накопичення фарбувальних речовин в забарвленій олії не залежить від сорту моркви, що переробляється. Так після 4-х тижнів екстрагування при співвідношенні порошку моркви сорту «Нантська» і жирової фази - 1:1,5 в забарвленій олії містилося 15,5 мг/100 г каротиноїдів. У забарвленій олії, що одержували при екстрагуванні каротиноїдів з сорту «Каротель» і «Шантане» відповідно 13,9 і 15,4 мг/100 г. Збільшення тривалості екстрагування каротиноїдів на трьох досліджених зразках різних сортів моркви призводило до зниження концентрації фарбувальних речовин в РОЗКМ. Особливо слід зазначити, що під час тривалого екстрагування каротиноїдів спостерігалися циклічні зміни концентрації фарбувальних речовин. При цьому кількість фарбувальних речовин в олії не перевищувала максимуму концентрації каротиноїдів після 4-х тижнів.

При обробці даних по дослідженню 3-х сортів моркви помітно виділяється як той, що містить найбільшу кількість каротину, сорт

"Шантане", оскільки в процесі екстрагування на четвертому тижні експерименту було набуто максимального значення кількості каротиноїдів - 16,4 мг/100 г, тоді як для сортів "Каротель" і "Нантська" максимуми відповідно рівні 15,2 і 13,9 мг/100 г що помітно відрізняється від сорту "Шантане". Тому для промислового вилучення каротиноїдів ми рекомендуємо використовувати саме цей сорт.

Збільшення частки морквяного порошку в системі морквяний порошок - рослинна олія викликає інтенсивніше забарвлення останнього з одночасним збільшенням концентрації каротиноїдів в жировій фазі. Так, при співвідношенні компонентів 1:1,5 вміст каротиноїдів в маслі досягало 16,4 мг/100 г (для сорту «Шантане»), а при співвідношенні 1:4 приводило до накопичення лише 11 мг/100 г каротиноїдів.

Зростання вмісту каротиноїдів в олії при збільшенні частки морквяного порошку в системі дозволяє припустити, що можна створити технологічний процес, що забезпечує максимальний перехід каротиноїдів в жир.

Проте, із збільшенням частки морквяного порошку в системі зростає концентрація каротиноїдів в РОЗКМ при одночасному зниженні виходу останнього (рис. 3.1).

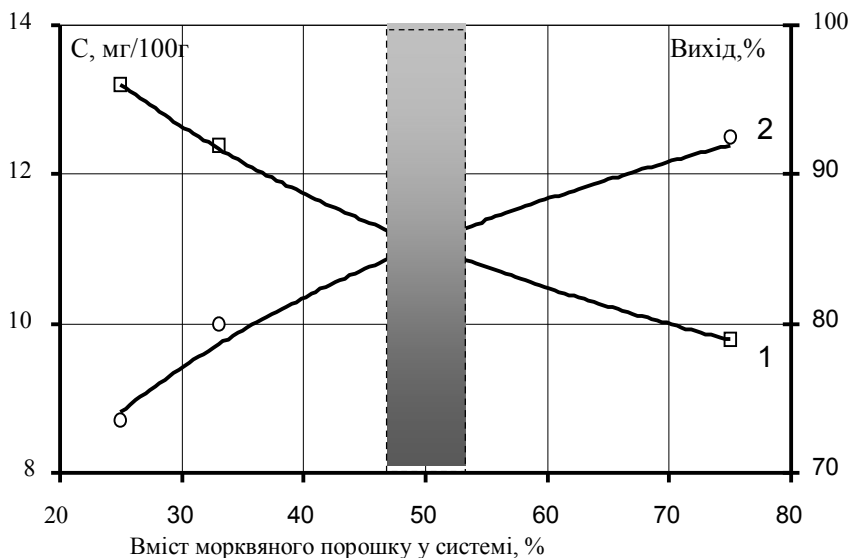


Рисунок 3.1 - Залежність виходу рослинного масла, збагаченого каротиноїдами моркви (РОЗКМ) (1), і концентрації каротиноїдів (2) від вмісту морквяного порошку в системі

Аналізуючи одержані дані можна припустити, що для максимального екстрагування каротиноїдів оптимальним є співвідношення морквяного порошку і рослинної олії те, що дорівнює 1:2.

Інтенсивність переходу жиророзчинних компонентів моркви в рослинну олію залежить від тривалості процесу екстрагування (рис. 3.2).

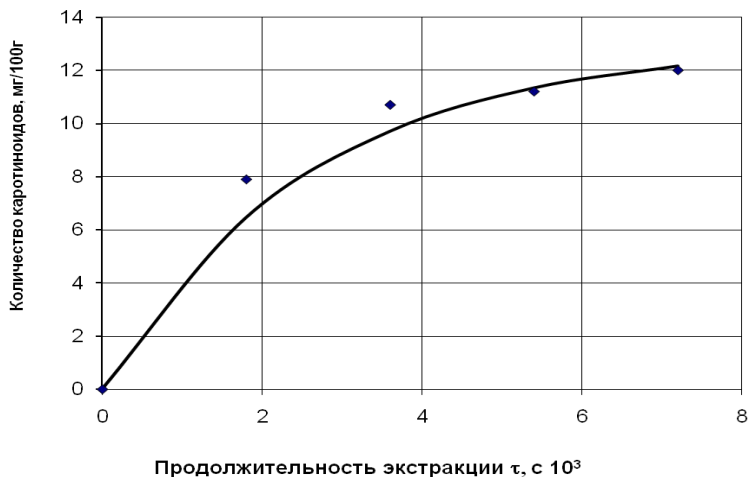


Рисунок 3.2 - Залежність накопичення каротиноїдів в рослинній олії від тривалості екстрагування

Отримані результати показали, що темп накопичення каротиноїдів в процесі екстракції знижується. Найбільший приріст каротиноїдів спостерігається в перші 3600 с екстракції. Подальше збільшення тривалості екстракції приводило до незначного накопичення каротиноїдів в олії, і через 7200 с процес практично зупинявся.

Внаслідок цього нами був вивчений вплив різних способів ведення екстракції на концентрацію каротиноїдів, що переходять у рослинну олію. Процес екстракції був проведений наступними способами:

- 1) прямоточна екстракція без дії зовнішніх чинників;
- 2) прямоточна екстракція з інтенсивним перемішуванням і термостатуванням;
- 3) екстракція в полі надвисокої частоти.

Екстракція за першим способом тривала в часі (до 4-х тижнів). Концентрація каротиноїдів, перехідних в розчин при даному способі екстракції, представлена в таблиці 3.9.

Екстракція в полі надвисокої частоти не приводила до збільшення

концентрації каротиноїдів в рослинній олії.

Таким чином, найбільш раціональним є спосіб екстракції каротиноїдів при механічній примусовій дії на систему.

Каротиноїди в овочах, зокрема в моркві знаходяться в певному зв'язку з іншими речовинами. Ці зв'язки не носять хімічного характеру. Швидше за все, вони молекулярні або ван-дер-ваальсові. Міцність таких зв'язків невелика. При контакті з розчинником, близьким за природою (полярності) до каротиноїдів, вони переходять в неполярний розчинник. У нашому випадку спорідненість каротиноїдів до рослинних масел вище, ніж до речовин моркви, тому і спостерігається процес екстракції.

Інтенсифікацію процесу екстрагування при примусовому перемішуванні можна пояснити тим, що при екстрагуванні навколо пористої частинки рослинної сировини утворюється дифузійний шар з підвищеною концентрацією екстрагованих речовин, який уповільнює дифузію речовин з частинки сировини в навколишній розчин. Перемішування сприяє руйнуванню цього шару і інтенсифікації процесу дифузії.

Для подальшого дослідження суміш висушеної моркви і рослинної олії в співвідношенні 1:2 витримували певний час при постійній температурі і постійному перемішуванні. Далі від суміші, за допомогою центрифугування, відокремлювали рослинну олію, в якій визначали концентрацію каротиноїдів. Ізотерми екстракції каротиноїдів від часу представлені на рис. 3.3.

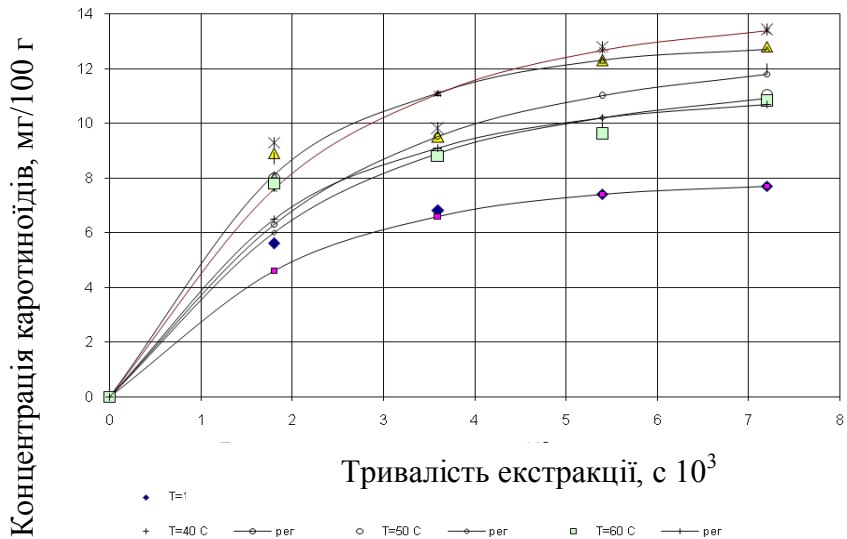


Рисунок 3.3 - Залежність ступеня екстрагування каротиноїдів від температури

Залежність концентрації Y каротиноїдів в РОЗКМ від температури T і часу екстрагування t може бути змодельована функцією типу:

$$Y = A(T) \left\{ 1 - e^{-\alpha(T)t} \right\}$$

Величини коефіцієнтів $A(T)$ і $\alpha(T)$ приведені в таблиці 3.10.

Таблиця 3.10

Значення коефіцієнтів залежності ступеня екстрагування каротиноїдів від температури

Температура, °C	$A(T)$	$\alpha(T)$
10	8	- 0,47968
20	13	- 0,5415
30	14	- 0,43461
40	12,5	- 0,39277
50	11,5	- 0,40938
60	11	- 0,49384

Графічне відображення динаміки коефіцієнтів залежності ступеня екстрагування каротиноїдів від температури представлено на рисунку 3.4.

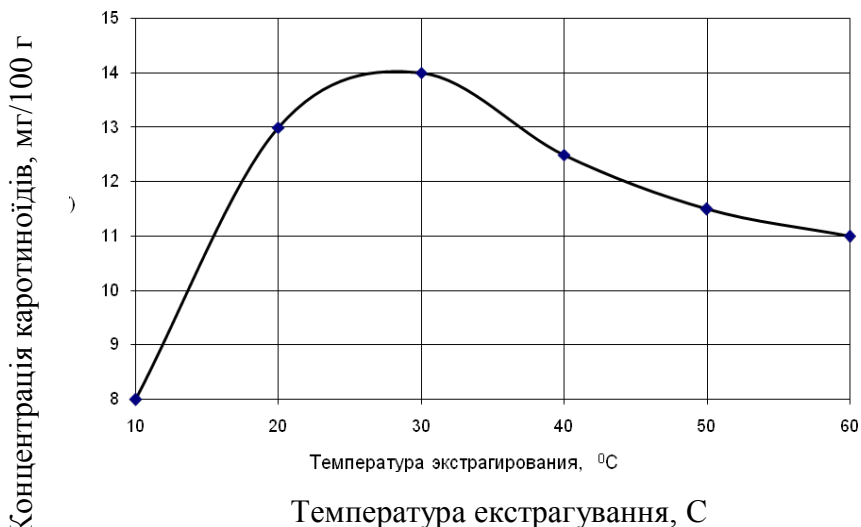


Рисунок 3.4 - Динаміка коефіцієнтів залежності ступеня екстрагування каротиноїдів від температури

Характеризуючи залежність ступеня екстрагування каротиноїдів від температури можна зробити висновки, що раціональною температурою

екстракції є 30 °С. Ймовірно, уповільнення ступеня екстрагування з підвищенням температури вище 30 °С, пов'язано з тим, що β-каротин частково окислюється під час нагрівання у присутності кисню повітря з утворенням різних окислених форм (фітоксантинів) із загальною формулою $C_{40}H_mO_n$ ($m=52\dots56$, $n=1\dots4$) [88]. Окислені форми β-каротину із-за наявності полярних груп більш гідрофільних і тому гірше розчиняються в неполярних розчинниках, у тому числі і в рослинній олії.

На погрішність вимірювання β-каротину в маслі спектрофотометричним методом фітоксантини не роблять впливу, оскільки вони утворюють спектри поглинання в УФ-області спектру.

Вважаючи, що при певному часі максимальна концентрація β-каротину досягається при 303 °К (С(303)), можна розрахувати частку окисленого каротину ΔС (Т) при різних температурах і тривалості. Дані зведені в таблицю 3.11.

Таблиця 3.11

Частка окисленого β-каротину в розчині

Частка окисленого β-каротину	τ, год.			
	0,5	1,0	1,5	2,0
ΔС ₁ , мг/100 г	1,2	1,7	1,5	1,4
ΔС ₂ , мг/100 г	1,5	2,6	2,5	2,4
ΔС ₃ , мг/100 г	2,5	3,5	3,5	3,4

Примітка: ΔС₁ = С(303) –С(313); ΔС₂ = С(303) –С(323); ΔС₃ = С(303) –С(333).

Використовуючи дані таблиці 3.11 були побудовані графіки залежності С від тривалості при постійній температурі (рис. 3.5) і температури при постійному часі екстракції (рис. 3.6).

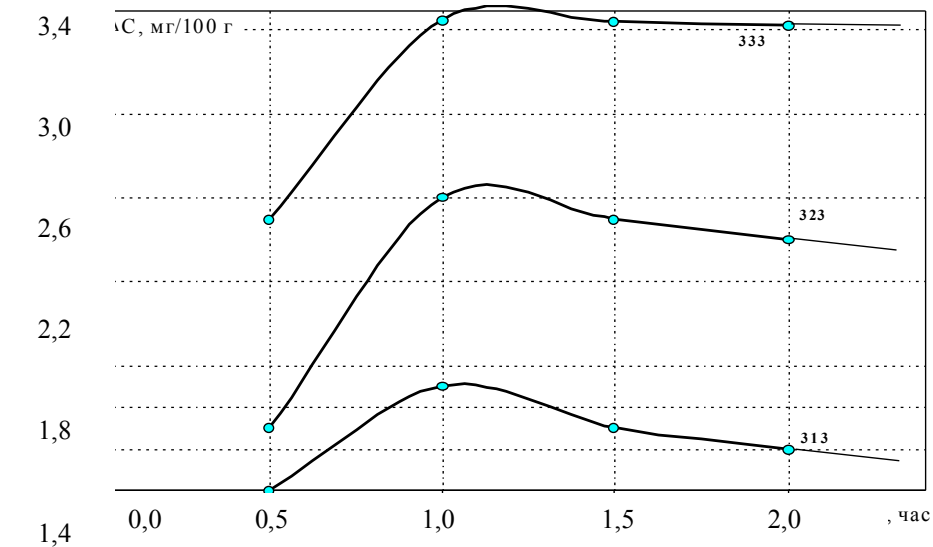


Рис. 3.5 - Ізотерми залежності C від тривалості екстракції

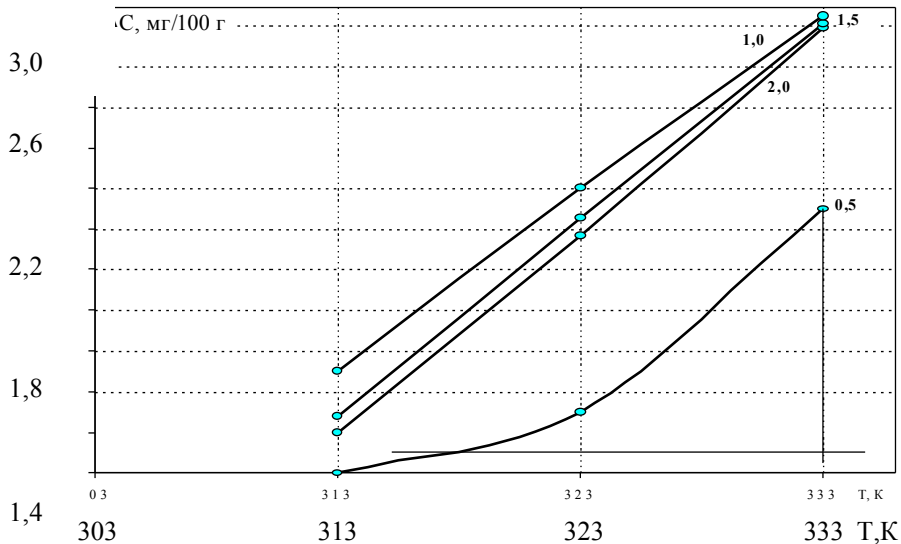


Рисунок 3.6 - Залежності C від температури при постійній тривалості екстракції

Частка окисленого β -каротину залежить від тривалості екстракції, температури і концентрації кисню. Із збільшенням температури швидкість реакції окислення збільшується згідно правила Вант Гоффа в 2...4 рази на кожні 10^0 С. Концентрація кисню з часом знижується за рахунок його витрачання в ході реакції і за рахунок зниження розчинності при збільшенні температури. Тому, при постійній температурі через певний час (у нашому випадку через одну годину екстракції) швидкість реакції окислення досягає максимальної величини і в ході подальшої екстракції знижується.

Швидкість окислення β -каротину розрахована графічним диференціюванням і результати зведені в таблицю 3.12.

Таблиця 3.12

Швидкість реакції окислення β -каротину

Тривалість екстракції Т, °К	До 1 години			Після 1 години		
	313	323	333	313	323	333
$V = \left(\frac{d \Delta C}{dt}\right)_{\text{г, мг/100 г} \cdot \text{година}}$	2,4	3,0	5,0			
$V = -\left(\frac{d \Delta C}{dt}\right)_{\text{г, мг/100 г} \cdot \text{година}}$				0,33	0,23	0,08

Примітка: $-\left(\frac{d \Delta C}{dt}\right)$ означає, що швидкість окислення не просто зменшується, а реакція як би йде у зворотному напрямі, за рахунок постійного вилучення β -каротину і збільшення його концентрації.

Залежність частки окисленого β -каротину від температури при постійному часі показує, що С прямо пропорційна Т з температурним коефіцієнтом 1,0. Відхилення від прямолінійної залежності при екстракції до 0,5 години можна пояснити дією α -токоферолу, що інгібує.

Процес екстракції каротиноїдів неполярними розчинниками є дифузійним і відповідає рівнянню нестационарної дифузії. Одиничним випадком його рішення є:

$$\frac{C_p - C_t}{C_p - C_n} = \exp(-k\tau) \quad (3.1)$$

де, C_p , C_t і C_n - відповідно рівноважна, потокова і початкова концентрації каротиноїдів в рослинній олії; у нашому випадку $C_n = 0$;

k - константа швидкості екстракції; τ - час.

Рівність 3.1, вирішене щодо кількості каротиноїдів дає можливість розрахувати константу швидкості при температурах, при яких окисленням можна нехтувати:

$$K = -\frac{1}{\tau} \ln \frac{C_p - C_\tau}{C_p - C_n} \quad (3.2)$$

Дані розрахунку константи швидкості приведені в таблиці 3.13.

Таблиця 3.13

Константи швидкості екстракції

T, °K	τ , год	C_p	C_τ	$K, c^{-1} \cdot 10^{-4}$	$K_{сеп}, c^{-1} \cdot 10^{-}$
283	0,5	8,0	3,9	3,7	4,1
	1,0	8,0	6,0	3,8	
	1,5	8,0	7,4	4,8	
293	0,5	12,9	5,7	3,2	4,5
	1,0	12,9	10,7	4,8	
	1,5	12,9	12,3	5,6	
303	0,5	13,4	6,5	3,8	4,7
	1,0	13,4	11,0	4,7	
	1,5	13,4	12,8	5,6	

Константа швидкості екстракції, як дифузійного процесу експоненціально зростає з температурою згідно рівнянню

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E}{R T}\right) \quad (3.3)$$

де, E - енергія активації екстракції; K_0 - константа (константа швидкості при E=0).

На рисунку 3.7 представлено графічне зображення залежності середньої константи швидкості екстракції від температури, з якого можна виконати розрахунок енергії активації процесу.

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{E}{R}; \quad E = R \operatorname{tg} \alpha = 8,31500 = 4,175 \text{ кДж/моль}$$

Енергія активації екстракції приблизно втричі менше енергії теплового руху молекул розчину (14,2 кДж/моль) і тому дифузії каротину в олію можуть заважати тільки температурний і стеричний чинники. Останній діє при переміщенні молекул в моркві.

Отже, раціональною температурою екстрагування є температура 25...35 °C, а тривалість - $3,6 \cdot 10^3$ с.

Каротиноїди є неполярними речовинами і тому їх взаємодія з речовинами моркви і з олією може здійснюватися тільки за рахунок

гідрофобних сил, які є найслабкішими зі всіх молекулярних сил. Якщо цими силами нехтувати, то екстракцію каротиноїдів можна розглядати як майже ідеальний процес розподілу третього компоненту (β -каротину) між двома рідинами, які обопільно не розчиняються: олією і морквою (тверда рідина). Ідеальність процесу обмежується тільки розчинністю β -каротину в олії.

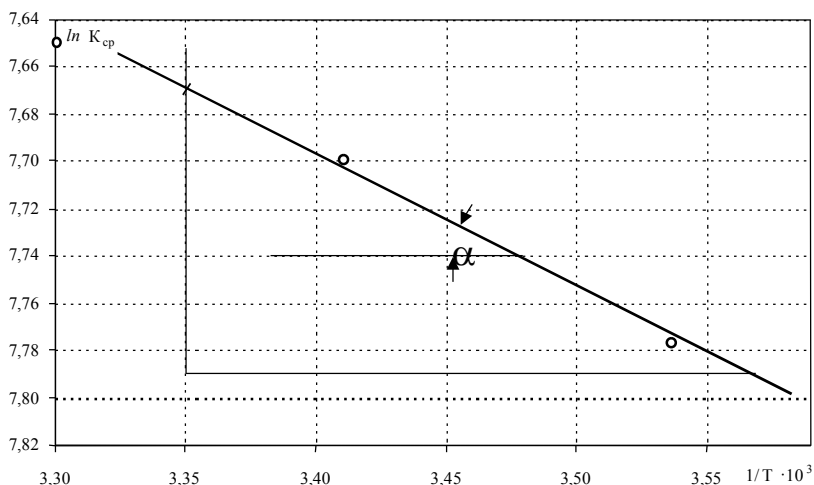


Рисунок 3.7 - Залежності середньої константи швидкості екстракції від температури

Тому з певними припущеннями можна вважати, що рівновага між двома розчинами підкоряється закону розподілу:

$$K = \frac{C_2}{C_1} = \text{const} \quad (3.4)$$

де C_1 і C_2 - відповідно концентрації β -каротину в моркві та в олії, моль/кг;
 K - коефіцієнт розподілу, який залежить від природи рідини і компоненту.

З метою найбільшого насичення олії каротиноїдами була проведена багатократне диспергування розчинів β -каротину в олії з вихідною концентрацією C_2 з свіжим порошком моркви з вихідною концентрацією β -каротину в моркві в середньому 41,3 мг/100 г. Екстракція продовжувалася одну годину при безперервному перемішуванні. Рівноважні концентрації в моркві і олії відповідно C_1 і C_2 . Кількість

вилученого β -каротину з моркви - m мг. Дані багатократної екстракції приведені в таблиці 3.14.

Таблиця 3.14

Концентрація β -каротину в олії і коефіцієнти розподілу K в процесі 5-ти кратної екстракції

Тривалість процесу - 1 год. Співвідношення моркви і олії 1:2

Кратність екстракції	C_2 мг/100г	C_1 мг/100г	m мг	C_1 мг/100г	K	$K_{ср}$
1	0	10,7	21,4	19,9	0,53	0,46
2	10,7	15,0	8,6	32,7	0,46	
3	15,0	16,9	3,8	37,5	0,45	
4	16,9	17,6	1,4	39,9	0,44	
5	17,6	18,0	0,8	40,5	0,44	

З таблиці 3.14 видно, що коефіцієнт розподілу дійсно практично величина постійна і, таким чином, наше припущення щодо механізму екстракції, як розподілу каротиноїдів між двома рідинами є правильним. При п'ятій екстракції практично досягається межа розчинності β -каротину в олії.

Таблиця 3.14 показує, що 83 % каротину, що вилучається за даних умов екстракції, доводиться на перші дві екстракції, якими практично і можна обмежитися.

Кількість вилученої речовини m при подальшій екстракції зменшується точно в логарифмічній залежності (рис. 3.8).

Перебіг будь-якого спонтанного процесу, в тому числі і екстракції, характеризується зменшенням вільної енергії Гіббса, яка включає два термодинамічні чинники: енергетичний ΔH і ентропійний $T\Delta S$.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S. \quad (3.5)$$

Розчинення неполярної речовини в неполярному розчиннику відбувається практично при $\Delta H \approx 0$ і зміні вільної енергії $\Delta G \cong -T \Delta S$. $\Delta S = S_2 - S_1$, де S_1 - ентропія розчину β -каротину моркви S_2 - в олії.

Якщо вважати розчини ідеальними, ентропія 1 моля розчину β -каротину дорівнює $S = S_0 - \ln C$, де S_0 - пов'язана з кількістю внутрішніх положень молекули розчиненої речовини і залежить від температури.

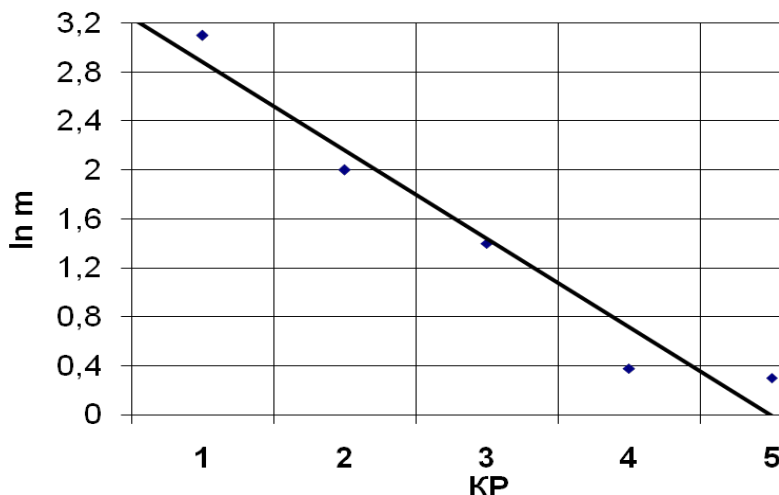


Рисунок 3.8 - Залежність кількості виоученої речовини від кратності екстракції

Запишемо рівняння (3.5) для моркви і олії, допускаючи, що при $T = \text{const}$ S_0 є постійною для обох розчинів

$$S_1 = S_0 - \ln C_1;$$

$$S_2 = S_0 - \ln C_2;$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln \frac{C_1}{C_2}$$

де C_1 і C_2 - концентрації β -каротину в моркви і олії, моль/кг.

У таблиці 3.15 приведені значення ΔS і ΔG при п'ятикратній екстракції.

Таблиця 3.15

**Значення ΔS і G при п'ятикратній екстракції β -каротину
олією з моркви**

Кратність екстракції	2	3	4	5
$\Delta S \frac{\text{Дж}}{\text{моль } K}$	11,2	8,4	7,5	7,0
$\Delta G \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	-3,28	-2,46	-2,20	-2,05

Таблиця 3.15 показує, що ΔS і абсолютна величина ΔG зменшуються у міру того, як система наближається до насичення олії β -каротином. Тому для процесу екстракції β -каротину олією з певними обмеженнями можна застосувати деякі положення термодинаміки і розрахувати основні термодинамічні чинники.

З таблиці 3.14 також витікає, що основне вивилучення β -каротину олією відбувається після першої екстракції. Насичення олії до межі закінчується на п'ятій стадії. Графічна залежність вмісту каротиноїдів від кількості екстракцій представлена на рис. 3.9.

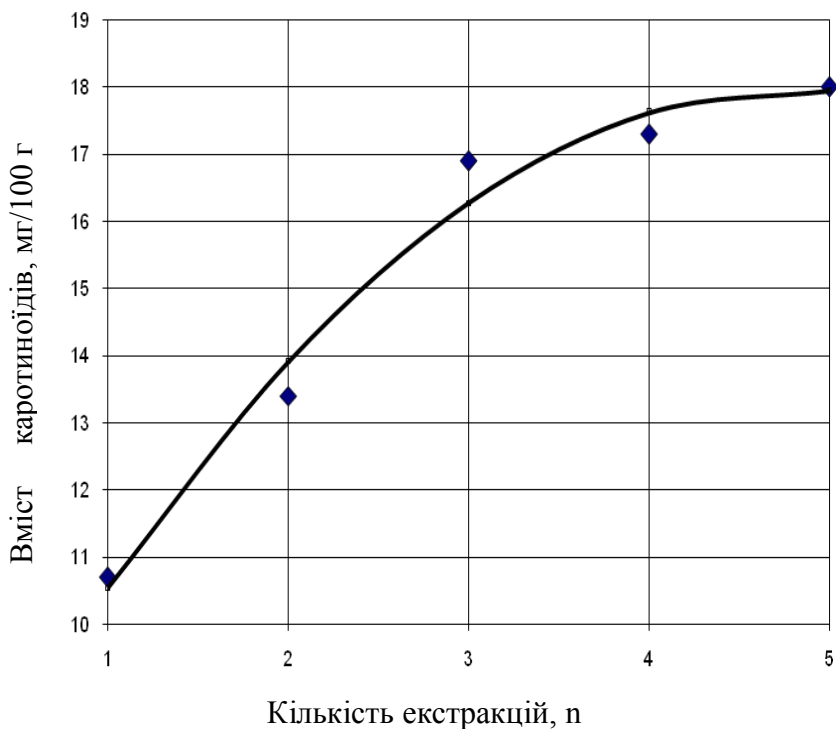


Рисунок 3.9 - Залежність вмісту каротиноїдів в олії від кількості екстракцій

Аналіз даних (рис.3.9) показує, що кількість каротиноїдів, які переходять в РОЗКМ з морквяного порошку, зростає із збільшенням кількості екстракцій. Проте, не дивлячись на це, спостерігається зниження

темтів їх приросту. Так, вміст каротиноїдів в досліджуваних оліях значно наростає при веденні 1-3 екстракції, коли в забарвлену олію переходило близько 95 % всіх каротиноїдів, тоді як на частку 4 і 5 екстракцій припадало близько 5 % приросту.

Збільшення кількості екстракцій обмежується, з одного боку, зниженням темпів переходу жиророзчинних компонентів, з іншого боку - погіршенням відділення РОЗКМ від твердого осаду морквяного порошку. З економічної і практичної точки зору найбільш раціональним є ведення в технологічному процесі не більше однієї екстракції.

На підставі одержаних даних можна укласти, що:

- ступінь екстрагування каротиноїдів з моркви залежить від ряду чинників, що визначають послідовність і режими технологічного процесу екстрагування;
- із збільшенням частки морквяного порошку в системі зростає концентрація каротиноїдів в РОЗКМ, при одночасному зниженні виходу останнього. Оптимальним співвідношенням є співвідношення рослинної олії і морквяного порошку - 2:1, вихід рослинної олії при цьому складає 87 %;
- інтенсивність переходу каротиноїдів з моркви залежить від тривалості і температури екстрагування. Раціональною температурою ведення процесу екстрагування є температура 25...35 °С, тривалість екстрагування - $3,6 \cdot 10^3$ с;
- вести процес екстракції доцільно не більше одного разу.

Рослинні олії, збагачені каротиноїдами моркви, що одержують в результаті екстракції, вимагають комплексної оцінки, тобто дослідження їх технологічних і фізико-хімічних властивостей.

3.5.4 Інтенсифікація процесу екстракції каротиноїдів з моркви рослинними оліями

Для інтенсифікації процесу екстракції каротиноїдів з моркви рослинними оліями нами була запропонована екстракція в полі ультразвукових коливань. Запропонований спосіб отримання олії, збагаченої каротиноїдами моркви, який включає подрібнення моркви, висушування, отримання морквяного порошку, екстракцію олією і відділення олії від твердої частини (морквяного порошку) центрифугуванням. Екстракцію проводили на ультразвуковому диспергаторі УЗДН при частоті коливань 18...24 кГц при співвідношенні морквяного порошку і олії 1:2 ... 1:4 [104]. Концентрація каротиноїдів, що було вилучено з моркви, під час дії ультразвукових коливань, представлена в таблиці 3.16.

Таблиця 3.16

**Концентрація каротиноїдів в РОЗКМ при екстракції в полі
ультразвукових коливань
(співвідношення морквяного порошку і олії - 1:2)**

Спосіб обробки	Кратність екстрагування	Концентрація каротиноїдів, мг/100 г
Екстракції при примусовому перемішуванні і термостатуванні (протягом 1 години)	1	10,7
Екстракція в полі ультразвукових коливань протягом 2 хв	1	12,5
Екстракція в полі ультразвукових коливань протягом 1 хв	1	11,3
Екстракція в полі ультразвукових коливань протягом 1 хв (екстракція повторюється через 3 хв)	3	15,4
Екстракція в полі ультразвукових коливань протягом 20 с (екстракція повторюється через 1 хв)	5	18,8

Як видно з таблиці проведення екстракції в полі ультразвукових коливань дозволяє інтенсифікувати цей процес. Це викликано тим, що каротиноїди в овочах, зокрема в моркві знаходяться в певному зв'язку з іншими речовинами. Ці зв'язки не носять хімічного характеру. Швидше за все, вони молекулярні або ван-дер-ваальсівські. Міцність таких зв'язків невелика. При контакті з розчинником, близьким за природою (полярності) до каротиноїдів, вони переходять в неполярний розчинник. У нашому випадку спорідненість каротиноїдів до рослинних олій вище, ніж до речовин моркви, тому і спостерігається процес екстракції. Витягання каротиноїдів полегшується під впливом ультразвукових коливань, що розхитують молекулярні зв'язки тих, що природно утворилися в моркві, що і спостерігається в експерименті.

Фізико-хімічні показники РОЗКМ, одержаного в полі ультразвукових коливань представлені в таблиці 3.17.

Як свідчать експериментальні дані при дії на систему ультразвукових коливань температура суміші підвищується (за 2 хв дії – до 70⁰ С), що веде до окислення каротиноїдів і ліпідів рослинних олій і їх гідролізу.

Також при дії на систему більше 1 хвилини на межі розділу твердої і рідкої фаз утворюється вуглеводно-жировий комплекс, що

складно розділити. Утворення цього комплексу утрудняє відділення олії від твердої частини (морквяного порошку), що в свою чергу зменшує вихід РОЗКМ.

Таблиця 3.17

Кислотне число РОЗКМ, одержаного в полі ультразвукових коливань

Спосіб обробки	Кратність екстрагування	Максимальна температура системи, З	Кислотне число, міліграм КОН
Початкова рослинна олія	-	-	
Екстракції при примусовому перемішуванні і термостатуванні	1	25...35	0,51
Екстракція в полі ультразвукових коливань на протязі 2 хв	1	65...75	1,0
Екстракція в полі ультразвукових коливань на протязі 1хв	1	45...50	0,8
Екстракція в полі ультразвукових коливань протягом 1 хв (екстракція повторюється через 3хв)	3	55...60	0,9
Екстракція в полі ультразвукових коливань протягом 20 с (екстракція повторюється через 1хв)	5	25...35	0,52

Дані по виходу РОЗКМ залежно від способу дії на систему представлені в таблиці 3.18.

Проаналізувавши одержані дані, ми дійшли висновку, що найраціональніша імпульсна дія на систему. При даному способі, дія на систему здійснюється циклічно – 5 разів по 20 с. Така короткочасна дія з одного боку розкитує молекулярні зв'язки в моркві, трохи збільшуючи при цьому температуру системи (25...30 °С). Така температура є раціональною для ведення екстракції як показано у розділі 3.2., а також вона не приводить до окислення каротиноїдів і ліпідів рослинних олій. При даному способі вуглеводно-жировий комплекс не встигає утворитися. А як показують дані таблиці 3.16, екстракція в полі ультразвукових коливань дозволяє вилучити максимальну кількість каротиноїдів (18,8 мг/100 г).

Таблиця 3.18

Вихід РОЗКМ залежно від способу дії

Спосіб обробки	Кратність екстрагування	Вихід РОЗКМ %
Екстракції при примусовому перемішуванні і термостатуванні	1	87
Екстракція в полі ультразвукових коливань протягом 2 хв	1	75
Екстракція в полі ультразвукових коливань протягом 1 хв	1	80
Екстракція в полі ультразвукових коливань протягом 1 хв	3	77
Екстракція в полі ультразвукових коливань протягом 20 с	5	85

На підставі проведених досліджень можна зробити висновок про те, що ведення екстракції в ультразвуковому полі сприяє інтенсифікації цього процесу. Проте раціонально вести цей процес при імпульсній дії (5 разів по 20 с). Застосування даного способу екстракції дозволяє збільшити перехід каротиноїдів від 10,7 мг/100 г (при механічній дії) до 18,8 мг/100 г (при імпульсній дії в полі ультразвукових коливань).

3.5.5 Склад і фізико-хімічні властивості рослинної олії, збагаченої каротиноїдами моркви

Для раціонального використання рослинних олій, збагачених каротиноїдами моркви, при виробництві кулінарних виробів необхідно вивчити їх фізико-хімічні властивості, біологічну цінність, а також інші чинники що впливають на їх споживчі властивості.

Характеристика деяких хімічних показників рослинної олії, збагаченої каротиноїдами моркви, приведена табл. 3.19.

Таблиця 3.19

Хімічні показники початкової рафінованої дезодорованої соняшникової олії і РОЗКМ на її основі

Показник	Початкова рафінована дезодорована соняшникова олія	РОЗКМ
Кислотне число, мг КОН/г	0,45	0,51
Перекисне число, % йоду	0,30	0,30
Йодне число, % йоду	125,2	128,6
Показник заломлення	1,4742	1,4746
Динамічна в'язкість, Па•с	58,910-3	59,010-3

Хімічні характеристики РОЗКМ мають наступні закономірності. Так, соняшникова олія, збагачена каротиноїдами моркви, по відношенню до початкової рафінованої дезодорованої соняшникової олії має вище кислотне число, що указує на накопичення при екстракції в РОЗКМ вільних жирних кислот, що швидше за все пов'язано з окислювальними процесами, які відбуваються при екстракції, а також можливістю внесення вільних жирних кислот при екстрагуванні ліпідів моркви. Перекисне число РОЗКМ таке ж, як в початковій олії. Це свідчить, що в РОЗКМ міститься така ж кількість первинних продуктів окислення, як і в початковій олії.

Паралельно з визначенням хімічних показників досліджувалися фізичні характеристики РОЗКМ.

Дані по зміні коефіцієнта заломлення і динамічної в'язкості РОЗКМ в порівнянні з початковою рафінованою дезодорованою соняшниковою олією приведені табл. 3.19. Аналіз цих даних говорить про те, що в РОЗКМ накопичуються речовини з новими функціональними групами, на що указує підвищення коефіцієнта заломлення, швидше за все це каротиноїди. В той же час динамічна в'язкість олії не змінюється, що свідчить про те, що при екстракції в РОЗКМ не з'являються речовини полімерної природи.

На підставі попередніх досліджень можна припустити, що збагачення рослинної олії каротиноїдами веде до зміни її вітамінного складу і фракційного складу її ліпідів. Дослідження вітамінного складу РОЗКМ проводили для зразків, одержаних різними способами екстракції: зразок №1 - рафінована, дезодорована рослинна олія; зразок №2 - РОЗКМ, одержане при інтенсивному перемішуванні; зразок №3 - РОЗКМ, одержане шляхом дії на екстракт ультразвукових хвиль.

Характеристика вітамінного і фракційного складу РОЗКМ представлена табл. 3.20 і 3.21.

Таблиця 3.20

Концентрація жиророзчинних вітамінів в РОЗКМ

Зразок	Концентрація вітамінів, мг/100г		
	Ретинол	Каротиноїди	Токофероли
1	-	-	-
2	16,3	10,7	5,3
3	25,1	13,1	4,2

Аналізуючи дані таблиці 3.20 можна зробити висновок про появу в РОЗКМ вітаміну А (ретинолу). Концентрація його в РОЗКМ досягає $25,1 \pm 0,9$ мг/100 г, а в початковій олії виявлені лише сліди. Вміст вітаміну А в РОЗКМ залежить від способу екстрагування і більше за все при використанні ультразвукових хвиль при екстракції.

Таблиця 3.21

**Фракційний склад ліпідів рафінованої дезодорованої
соняшникової олії і РОЗКМ на її основі**

Фракція	Рафінована дезодорована соняшникова олія	РОЗКМ
	С, мг/г	С, мг/г
Фосфоліпіди	31	111
Моногліцериди	39	40
Холестерин	2,0	5,0
Дигліцериди	72	89
Вільні жирні кислоти	9,0	10,0
Неідентифікована фракція	3,0	11,0
Тригліцериди	830	640
Етерифікований холестерол	2,0	4,0
Інші	5,0	9,0

Паралельно з накопиченням вітаміну А відбувається накопичення і інших жиророзчинних вітамінів, зокрема вітаміну Е і каротиноїдів. У початковій рафінованій дезодорованій соняшниковій олії містяться лише сліди вітаміну Е, а в РОЗКМ концентрація вітаміну Е досягає 5,3 мг/100 г. Дія ультразвукових хвиль декілька зменшує зміст вітаміну Е.

Накопичення вітаміну А і Е, а також каротиноїдів пов'язано з екстракцією їх з моркви. Оскільки ці вітаміни є жиророзчинними, то вони дифундують в масляний розчин разом з ліпідами моркви при екстракції каротиноїдів, збагачуючи тим самим рафіновану дезодоровану соняшкову олію.

У досліджених ліпідах РОЗКМ (табл. 3.21) методом тонкошарової хроматографії виявлено десять фракцій. Фракційний склад РОЗКМ характеризується значним вмістом тригліцеридів, кількість яких досягає 64 %. Вміст тригліцеридів зменшується, трохи збільшується частка дігліцеридів, вміст моногліцеридів практично не змінюється.

Як у РОЗКМ, так і в початковій соняшниковій олії, присутні фосфоліпіди. Проте спостерігається значне збільшення кількості фосфоліпідів від 31мг/г в початковому маслі до 111 в РОЗКМ, а наслідок того, що фосфоліпіди володіють здатністю знижувати вміст холестерину в крові, беруть участь в бар'єрній, транспортній і рецепторній функціях, входять до складу біологічних мембран, можна зробити висновок про значне підвищення харчової цінності РОЗКМ [21].

Простежується також збільшення концентрації холестерину і його ефірів, що негативно позначається на харчовій цінності РОЗКМ, проте

оскільки кількість фосфоліпідів значно перевищує кількість холестерину, той негативний вплив останнього зводиться до мінімуму.

Вміст неідентифікованої фракції і інших ліпідів змінюється від 3 міліграма/г і 5 в початковому маслі до 11 міліграма/г і 9 в РОЗКМ.

З аналізу даних табл. 3.21 витікає, що РОЗКМ містить більше вільних жирних кислот, чим початкова олія, що корелює з величиною кислотного числа РОЗКМ (табл. 3.19).

Слід відмітити, що на кількісний склад фракцій істотний вплив робить природа олії, оскільки фракційний склад різних олій має певні особливості.

Враховуючи важливу роль порушень всіх видів обмінних процесів (ліпідного, вуглеводного і сольового), яка відводиться в даний час поліненасиченим жирним кислотам в дієтотерапії, вивчали жирно-кислотний склад РОЗКМ порівняно з початковою олією, з якої її було одержано.

Дані по вивченню жирно-кислотного складу олій наведено табл. 3.22.

Таблиця 3.22

Жирно-кислотний склад початкової рафінованої дезодорованої соняшникової олії і РОЗКМ, %

Склад жирних кислот	Індекс	Рафінована дезодорована соняшникова олія	РОЗКМ
Лауринова	C/12:0/	0,05	сл.
Трідецилова	C/13:0/	0,05	0,04
Міристинова	C/14:0/	0,12	0,12
Пентадецилова	C/15:0/	0,010	0,010
Пальмітинова	C/16:0/	6,50	6,73
Стеаринова	C/18:0/	6,50	2,43
Арахідова	C/20:0/	2,36	0,19
Бегенова	C/22:0/	-	0,83
Сума насичених жирних кислот		15,59	13,35
Мірістолеїнова	C/14:1/	0,29	0,33
Пальмітолеїнова	C/16:1/	1,25	1,20
Олеїнова	C/18:1/	23,75	23,03
Сума мононенасичених жирних кислот		25,30	24,5
Лінолева	C/18:2/	63,22	62,56
Ліноленова	C/18:3/	1,14	1,12
Елеостеринова	C/18:4/	1,25	1,41
Сума поліненасичених жирних кислот		65,62	65,09

Переважаючими жирними кислотами в рафінованій дезодорованій соняшниковій олії і в РОЗКМ є поліненасичені жирні кислоти, які відносяться до групи есенціальних кислот (лінолева і ліноленова). Разом з арахідоною кислотою вони утворюють комплекс, який прийнято називати «вітаміном F» [105]. Крім того в маслах міститься олеїнова кислота, якій приписується дія біотину, що відноситься до вітамінів групи В. Біотин сприяє перетворенню лінолевої кислоти у фізіологічно активну арахідонову кислоту, що не міститься в рослинних оліях [106]. Прийом з їжею вітаміну F підвищує стійкість людського організму до дії активних випромінювань, пригнічує розвиток кислототривких бактерій, прискорює лікування дерматитів. Утворюючи складні ефіри з холестериним, вітамін F сприяє окисленню останнього молекулярним киснем. При цьому утворюються низькомолекулярні продукти, що легко виводяться з організму.

Порівнюючи жирнокислотні склади рафінованої дезодорованої олії і РОЗКМ (табл. 3.22), слід зазначити, що в РОЗКМ з'являються насичені жирні кислоти C20:0 і C22:0, внаслідок чого, вміст поліненасичених і мононенасичених жирних кислот в початковій рафінованій дезодорованій соняшниковій олії вище, ніж в РОЗКМ на її основі. Проте, в цілому жирнокислотний склад РОЗКМ близький до початкової олії. Так, в РОЗКМ, домінуючими жирними кислотами є олеїнова і лінолева, що характерне для початкової рафінованої дезодорованої соняшникової олії.

Для з'ясування природи речовин, що переходять з моркви в рослинну олію, нами вивчено спектри поглинання. Результати спектрофотометрії РОЗКМ на основі соняшникової олії в ультрафіолетовій області приведені на рис. 3.10. Крива 2 на рисунку показує поглинання чистої рафінованої дезодорованої соняшникової олії, розчиненої в хлороформі, проти чистого хлороформу. Видно максимум поглинання при 215 нм, що характеризує П-П перехід до ізольованих подвійних зв'язків. Це найінтенсивніша смуга, оскільки в рослинній олії лінолева і ліноленова ненасичені жирні кислоти з подвійними зв'язками є домінуючими. Другий максимум доводиться на 227...230 нм, не менш інтенсивний - це П-П перехід в кон'югованих подвійних хромофорах [33].

Дослідження РОЗКМ у видимій частині спектру представлені на рис. 3.11. Аналіз кривих підтверджує, що у видимій частині спектру початкова рафінована дезодорована соняшникова олія не має максимумів поглинання (крива 1). Інтенсивна смуга з максимумом 495 нм (крива 2) характерна для РОЗКМ.

Дослідження показали, що інтенсивність смуги 495 нм залежить від вмісту жиророзчинних компонентів моркви в РОЗКМ і головним чином β -каротину. Це дало можливість провести їх кількісне вимірювання, а також контролювати процес екстракції по калібрувальному графіку.

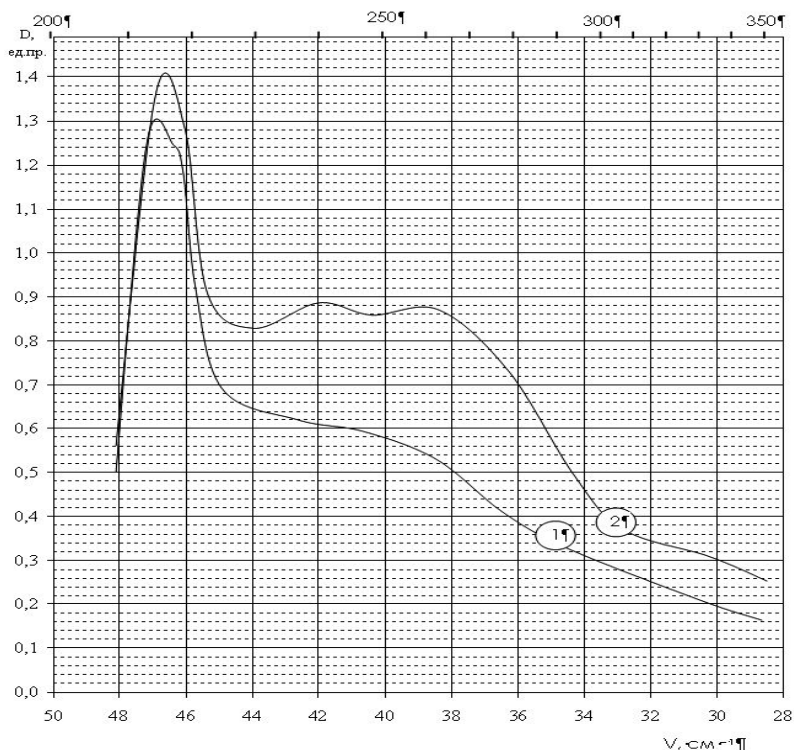


Рис. 3.10. Спектри поглинання олій в ультрафіолетовій області: 1 - Соняшникова рафінована дезодорована олія, 2 - РОЗКМ

Технологічні властивості РОЗКМ багато в чому визначаються їх органолептичними показниками. Органолептичні показники екстрактів залежно від кількості екстракцій приведені табл. 3.23.

Як видно, при збільшенні кількості екстракцій зростає інтенсивність забарвлення РОЗКМ з одночасним її помутнінням, що пов'язано з утворенням конгломератів молекул каротиноїдів при збільшенні їх концентрації.

На підставі проведених досліджень можна зробити висновок, що РОЗКМ містить цілий ряд цінних харчових речовин. Високий вміст незамінних жирних кислот і наявність жиророзчинних вітамінів дозволяє розглядати її як цінний харчовий продукт, який може бути використаний як самостійний продукт, харчовий фарбник і збагачувач харчових продуктів, а також як основа для отримання нових харчових продуктів.

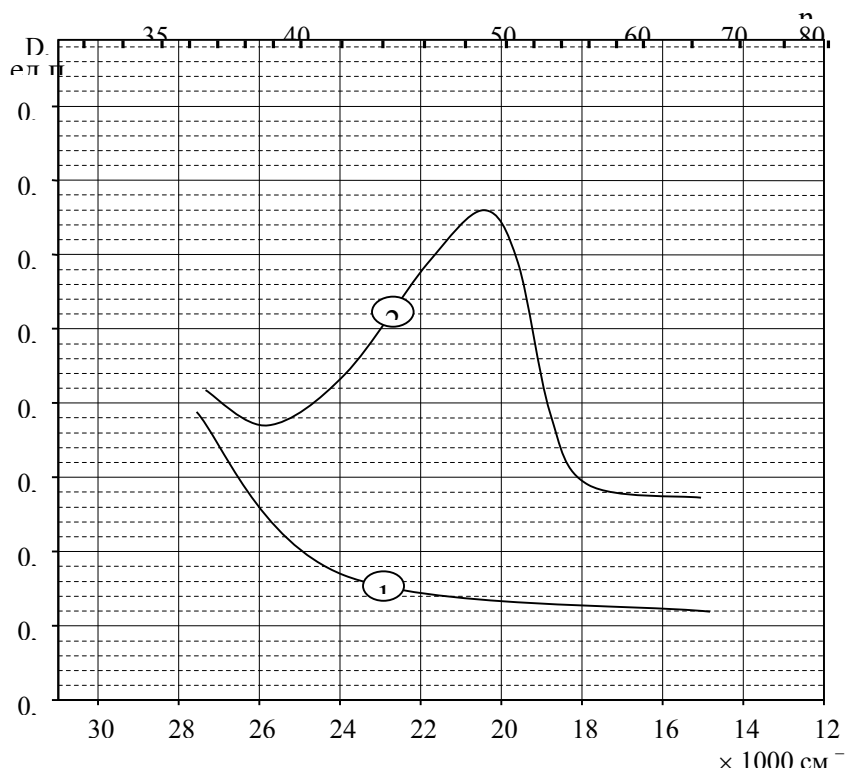


Рис. 3.11. Спектри поглинання олій у видимій області:
1 - Соняшникова рафінована дезодорована олія, 2 - РОЗКМ

Таблиця 3.23

**Залежність органолептичних показників РОЗКМ
від кількості екстракцій**

Кількість екстракцій	Органолептичні показники		
	Прозорість	Смак і запах	Колір
0	Прозоре без осаду	Без запаху і смаку	Ясно-жовтий
1	Прозоре без осаду	Без запаху і смаку	Червоний
2	Прозоре без осаду	Без запаху і смаку	Червоний
3	Прозоре без осаду	Без запаху і смаку	Темно-червоний
4	Злегка каламутне без осаду	Без запаху і смаку	Темно-червоний
5	Злегка каламутне без осаду	Без запаху і смаку	Темно-червоний

Організація виробництва багатьох харчових продуктів передбачає зберігання початкових компонентів.

Органолептичні і мікробіологічні показники в процесі зберігання представлені табл. 3.24.

Таблиця 3.24

**Зміна органолептичних і мікробіологічних показників РОЗКМ
в процесі зберігання**

Термін зберігання, доба	Смак і запах	Патогенні і умовно-патогенні бактерії, в 1 г	Мікробне число, кількість мікробів/г
0	Без запаху і смаку	0	100,0
10	те ж	0	104,2
20	те ж	0	112,3
30	те ж	0	114,6
40	те ж	0	118,0
60	те ж	0	124,0
80	те ж	0	128,3
100	те ж	0	130,4

На підставі проведених досліджень можна зробити висновок, що органолептичні показники РОЗКМ не змінюються в процесі зберігання, а мікробіологічні показники не перевищують нормативних показників.

Таким чином, на підставі органолептичних і мікробіологічних досліджень термін зберігання РОЗКМ встановлюємо не менше трьох місяців.

У таблицях 3.25 і 3.26 приведені дані зміни хімічних показників РОЗКМ в процесі зберігання при температурі 10...14⁰ С.

Таблиця 3.25

**Динаміка хімічних показників рослинної олії і РОЗКМ
на її основі в процесі зберігання**

Термін зберігання, діб	Рафінована дезодорована соняшникова олія		РОЗКМ	
	Кислотне число, мг КОН/г	Перекисне число, % йоду	Кислотне число, мг КОН/г	Перекисне число, % йоду
0	0,45	0,30	0,51	0,30
15	0,47	0,31	0,52	0,30
30	0,51	0,33	0,53	0,31
45	0,55	0,34	0,54	0,32
60	0,61	0,35	0,56	0,33
75	0,70	0,37	0,61	0,35
90	0,81	0,40	0,65	0,37

Таблиця 3.26

Зміна фізичних показників РОЗКМ

Термін зберігання діб	Рафінована дезодорована соняшникова олія			
	Початкова		РОЗКМ	
	В'язкість, Па·с	Коеф. заломлення	В'язкість, Па·с	Коеф. заломлення
30	58,9	1,4742	59,0	1,4752
60	58,95	1,4746	59,3	1,4757
90	59,2	1,4751	59,7	1,4760
120	59,7	1,4755	59,9	1,4763

З приведених даних по зміні кислотного і перекісного чисел видно, що в початковій олії під час зберігання спостерігалися процеси гідролізу і автоокислення, що супроводжуються утворенням первинних і вторинних продуктів окислення. Зміни хімічних показників РОЗКМ під час зберігання мали ту ж спрямованість, проте, динаміка кислотного і перекісного чисел має значні характерні відмінності. Так, за три місяці зберігання рафінованої дезодорованої соняшникової олії і РОЗКМ кислотне число збільшилося відповідно в 1,8 і 1,3 разу. Це, ймовірно, пояснюється тим, що токоферолі, яких значно більше в РОЗКМ, є ефективними перехоплювачами радикалів. По-перше, вони забезпечують структурну стабілізацію мембран, а по-друге, гасять безліч кисневих і ліпідних радикалів [107]. Каротиноїди, що ефективно уловлюють синглетний кисень, також беруть участь в захисті мембранних структур. Вітамін А, ретинол, є синергістом токоферолу в його антирадикальній дії [88]. Таким чином, гідрофобні ліпідні структури захищаються від радикальної поразки вітамінами Е, А, каротиноїдами. Кожний з перерахованих низькомолекулярних антиоксидантів є радикальною пасткою сам по собі, а разом вони складають ланцюжок окислювально-відновних реакцій, в результаті яких утворюється менш активна форма радикала.

За три місяці зберігання перекисне число в рафінованій дезодорованій соняшниковій олії і РОЗКМ збільшилося відповідно в 3,5 і 2,7 разу. Очевидно, антиоксиданти, що входять до складу РОЗКМ, беруть участь в обриві ланцюгових реакцій, внаслідок чого знижується швидкість накопичення перекисів.

На підставі динаміки хімічних показників можна стверджувати, що жиророзчинні вітаміни (вітаміни А і Е, каротиноїди), перехідні з моркви в жир при екстракції, здатні гальмувати окислювальні і гідролітичні процеси в рослинних оліях.

В процесі дослідження була визначена зміна фракційного складу рафінованої дезодорованої соняшникової олії і РОЗКМ на її основі. Результати досліджень представлені в таблиці 3.27.

Таблиця 3.27

**Динаміка фракційного складу рафінованої дезодорованої
соняшникової олії і РОЗКМ на її основі, мг/г**

Фракції ліпідів	Тривалість зберігання, діб			
	0	30	60	90
Фосфоліпіди	31,0 / 111,0	30,0 / 107,0	28,0 / 101,0	27,0 / 92,0
Моногліцериди	39,0 / 40,0	45,0 / 46,0	56,0 / 55,0	77,0 / 65,0
Холестерин	2,0 / 5,0	2,0 / 5,0	3,0 / 6,0	4,0 / 6,0
Дигліцериди	72,0 / 89,0	70,0 / 85,0	68,0 / 78,0	58,0 / 64,0
Вільні жирні кислоти	9,0 / 10,2	10,2 / 10,6	12,2 / 11,2	16,2 / 13,0
Неідентифікована фракція	3,0 / 11,0	6,0 / 15,0	11,0 / 21,0	16,0 / 25,0
Тригліцериди	830,0 / 640,0	780,0 / 640,0	700,0 / 626,0	646,0 / 614,0
Етерифікований холестерол	2,0 / 4,0	2,0 / 4,0	3,0 / 5,0	4,0 / 5,0
Інші	5,0 / 9,0	15,0 / 9,0	28,0 / 10,0	34,0 / 19,0

Примітка: у чисельнику - дані для рафінованої дезодорованої соняшникової олії, в знаменнику - дані для РОЗКМ на її основі.

З даних таблиці 3.27 витікає, що в процесі зберігання спостерігається зниження вмісту фосфоліпідів, тригліцеридів і неідентифікованої фракції з одночасним зростанням частки решти фракцій. Збільшення частки вільних жирних кислот і дигліцеридів в рафінованій дезодорованій рослинній олії і РОЗКМ під час зберігання свідчить про те, що в них протікають процеси гідролізу, що корелює з даними табл. 3.25 і 3.26 про зростання кислотного числа. Інтенсивність цього процесу децю вище в початковій олії і нижче в РОЗКМ.

Нижчі темпи накопичення вільних жирних кислот в РОЗКМ в порівнянні з початковою рафінованою дезодорованою соняшниковою олією під час зберігання, мабуть, є слідством здатності РОЗКМ інгібувати гідролітичні процеси. В процесі зберігання олій відбувається зниження кількості фосфоліпідів, що очевидно, пов'язано з їх роллю синергістів антиоксидантів, що руйнуються в процесі зберігання [92].

На підставі приведених даних можна зробити висновок, що РОЗКМ менш схильне до гідролізу і окислення в процесі зберігання, чим початкова рафінована дезодорована соняшникова олія.

Відоме [34], що вітаміни в процесі зберігання володіють різною стійкістю до окислювальних змін, тому доцільно знати вплив тривалості зберігання на їх збереження. Динаміка змісту жиророзчинних вітамінів і каротиноїдів в процесі зберігання приведена в таблиці 3.28.

Таблиця 3.28

**Зміна вмісту вітамінів А, Е і каротиноїдів
у РОЗКМ під час зберігання, мг/100 г**

Термін зберігання, доба	Вітамін А	Вітамін Е	Каротиноїди
0	16,3	5,3	10,7
30	15,8	4,8	9,8
60	14,5	4,2	8,6
90	14,0	3,6	7,7

Як випливає з даних табл. 3.28 динаміка зміни вітамінів і каротиноїдів в РОЗКМ в процесі зберігання відрізняється зменшенням вмісту останніх. Так, вміст вітаміну А за 3 місяці зберігання знизився на 14...18 %. В процесі зберігання спостерігалось руйнування каротиноїдів. Так, за 3 місяці зберігання руйнувалось 28...35 % каротиноїдів. Така ж закономірність була відмічена і при вивченні динаміки змісту вітаміну Е. Так, за досліджуваний період в РОЗКМ зміст вітаміну Е знизилось на 26...31 %.

На підставі проведених досліджень можна констатувати, що:

- фізико-хімічні показники РОЗКМ після отримання практично не відрізняються від показників початкової рафінованої дезодорованої соняшникової олії, що свідчить про стабільність якісних показників олії;
- вітамінний склад РОЗКМ значно відрізняється від початкової рафінованої дезодорованої соняшникової олії за змістом вітамінів А і Е, каротиноїдів, на підставі чого можна вважати РОЗКМ джерелом жиророзчинних вітамінів;
- фізико-хімічні, органолептичні і мікробіологічні показники РОЗКМ в процесі зберігання практично не змінюються і відповідають нормативним показникам;
- зміна кислотного і перекисного чисел в процесі зберігання свідчить про уповільнення окислювальних процесів в РОЗКМ в порівнянні з початковою рафінованою дезодорованою соняшниковою олією.

Таким чином, можна припустити, що біологічно активні речовини, що екстрагуються в РОЗКМ, володіють дією, що інгібує, по відношенню до гідролітичних і окислювальних процесів, що створює передумову для застосування їх як речовини, блокуючі гідролітичні і окислювальні процеси в харчових продуктах, що містять значну кількість жиру.

3.5.6 Технологічна схема отримання харчових жирів збагачених каротиноїдами моркви

На підставі проведених досліджень виявлені чинники і визначені раціональні режими екстракції жиророзчинних компонентів моркви харчовими жирами.

Зведені дані цих досліджень представлені в таблиці 3.29.

Таблиця 3.29

Чинники і раціональні режими екстракції

Чинники	Раціональний режим
1. Співвідношення компонентів (γ)	$\gamma = 1:2$
2. Тривалість (τ), с	$\tau = 3600$
3. Температура (t), $^{\circ}\text{C}$	$t = 25-35$
4. Кількість екстракцій (n)	$n = 1$

Оптимізував всі отримані результати були побудовані технологічні схеми отримання рослинних і тваринних жирів, збагачених каротиноїдами моркви (рис. 3.12, 3.13).

Рослинні і тваринні жири, збагачені каротиноїдами моркви, одержано по технологічних схемах, наведених на рисунках 3.12; 3.13, характеризувалася наступними показниками (таблиці 3.30; 3.31).

Таблиця 3.31

Характеристика тваринних жирів, збагачених каротиноїдами моркви

Показник	Тваринний жир, збагачений каротиноїдами моркви		
	Вершкове масло	Яловичий жир	Свинячий жир
1. Вміст вітаміну А, мг/100 г	10,0	12,2	9,6
2. Вміст вітаміну Е, мг/100 г	42,3	45,2	43,6
3. Вміст каротиноїдів, мг/100 г	2,3	2,7	2,5
4. Перекисне число % йоду	34,2	36,2	30,8
5. Кислотне число, мг КОН/г	0,26	0,27	0,25
5. Коефіцієнт заломлення ум.од., при $t=40^{\circ}\text{C}$	1,449	1,456	1,460

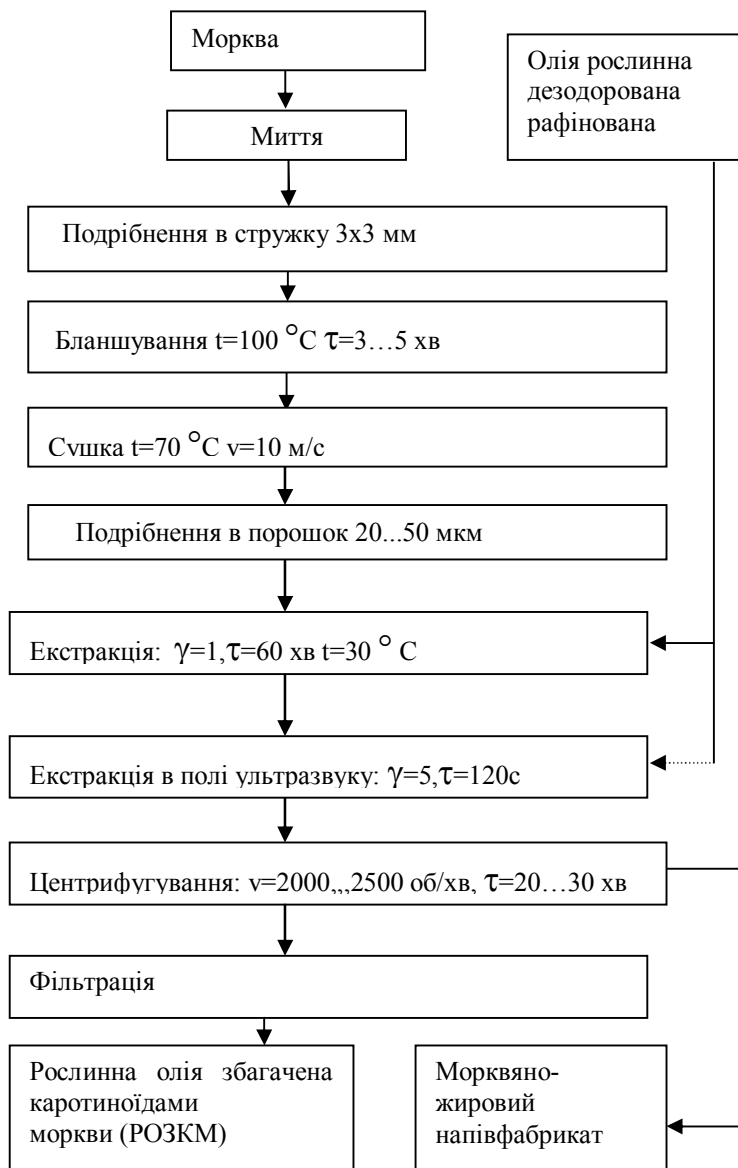


Рисунок 3.12 - Технологічна схема отримання рослинної рафінованої дезодорованої олії, збагаченої каротиноїдами моркви

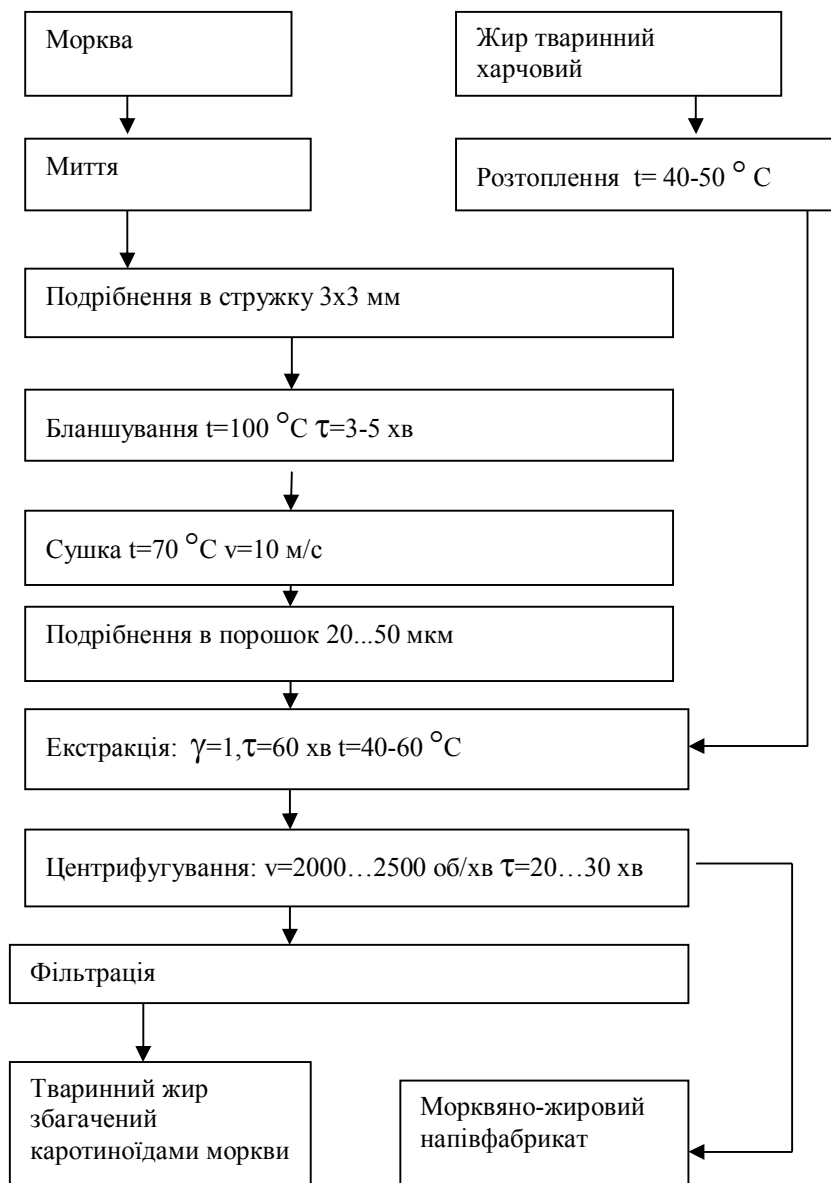


Рисунок 3.13 - Технологічна схема отримання тваринних жирів, збагачених каротиноїдами моркви

Таблиця 3.30

Характеристика рослинних олій, збагачених каротиноїдами моркви

Показник	РОЗКМ на основі:			
	соняшникової олії	кукурудзяної олії	соєвої олії	пальмоядрової олії
1. Вміст вітамінів, мг/100 г				
Вітаміну А	16,3	16,8	15,7	12,0
Вітаміну Е	5,3	65,0	50,0	46,5
2. Вміст каротиноїдів, мг/100 г	10,7	13,4	11,8	6,7
3. Перекисне число % йоду	0,3	0,3	0,3	0,35
4. Кислотне число, мг КОН/г	0,51	0,5	0,56	0,6
5. Динамічна в'язкість, Па•с	59,0103	58,0103	57,0103	-
6. Коефіцієнт заломлення, ум.од.	1,4742	1,4757	1,4690	1,4495

*3.5.7 Обґрунтування технологічного застосування
морквяно-жирового напівфабрикату*

Технологічний процес виробництва харчових жирів, збагачених каротиноїдами моркви, можна вважати безвідходним. Крім збагачених вітамінами жирів (тваринних і рослинних), ми одержуємо морквяно-жировий напівфабрикат. Морквяно-жировий напівфабрикат є сумішшю морквяного порошку і жиру, який він адсорбував на себе в процесі екстракції і який не відокремився при центрифугуванні. Морквяний порошок є джерелом харчових волокон - значної кількості целюлози, геміцелюлози і невеликої кількості лігніну. Разом із значною кількістю геміцелюлози в ньому міститься значна кількість пектинових речовин, які є природною протиотрутою, що зв'язує і виводить з організму токсичні елементи, що нормалізують обмін речовин.

Даний продукт отримують під час відділення рослинної олії від морквяного порошку і є дисперсійною системою, що складається з морквяного порошку і рослинної олії. Крім морквяного порошку, який є джерелом харчових волокон і вітамінів, дана маса містить і рослинне масло, яке є джерелом поліненасичених жирних кислот. По харчовій цінності даний продукт не поступається рослинній олії, збагаченій каротиноїдами моркви, і внаслідок цього є цінною сировиною для виробництва продуктів харчування.

Морквяно-жировий напівфабрикат (МЖН) містить 18...23 % жиру і 77...82 % твердої частини (морквяного порошку). МЖН є суспензією моркви в олії. Харчова цінність МЖН визначається харчовою і біологічною цінністю як морквяного порошку, так і рослинної олії, причому рослинні олія збагачена каротиноїдами і жиророзчинними вітамінами. Харчова і біологічна цінність МЖН представлені в таблиці 3.32.

Таблиця 3.32

**Харчова і біологічна цінність морквяно-жирового напівфабрикату,
у 100 г продукту**

	Білки г	Жири г	Вуглеводи, г	А, мг	Каротиноїди, мг	В ₁ , мг	В ₂ , мг	РР, мг	С, мг	Е, мг	Калорійність, ккал
Морквяно-жировий напівфабрикат	3,0	20	57,5	53,2	37,2	0,10	0,30	3,3	8,2	106	180

Як видно, МЖН є суспензією, що має високу харчову та біологічну цінність. Основні фізико-хімічні показники МЖН представлені в таблиці 3.33.

Таблиця 3.33

Основні фізико-хімічні показники МЖН

Показник	МЖН
Масова частка води, %	6,5
Масова частка жиру, %	20,0
Кислотне число, мг КОН/г	0, 52

Подальші дослідження МЖН були направлені на вивчення його стійкості в процесі зберігання, унаслідок того, що при виробництві РОЗКМ, утворюватимуться значні кількості МЖН (на кожну тону РОЗКМ утворюватиметься 72436 кг МЖН). Для характеристики збереження продукту, досліджувалися мікробіологічна забрудненість і зміна кислотного числа жиру. Температура зберігання МЖН 6...8⁰ С. Данні наведено в таблиці 3.34.

Таблиця 3.34

Зміна мікробіологічних показників і кислотного числа жиру МЖН в процесі зберігання (температурі 6...8⁰ С)

Термін зберігання, доба	Патогенні і умовно-патогенні бактерії у 1г	Мікробне число, кількість мікробів/г	Кислотне число, мг КОН/г
0	Не виявлені	100,0	0,52
10	те ж	104,2	0,52
20	те ж	112,3	0,53
30	те ж	114,6	0,53
40	те ж	118,0	0,54
60	те ж	124,0	0,54
80	те ж	128,3	0,55
100	те ж	130,4	0,55

Як випливає з таблиці 3.34, можна встановити гарантійний термін зберігання МЖН - 3 місяці за температури 6...8 °С. Зберігати МЖН необхідно в темній герметично закритій тарі, щоб максимально скоротити зіткнення з киснем повітря, щоб уникнути окислювальних процесів.

Вище проведені дослідження дозволяють рекомендувати використання МЖН при виробництві продуктів, що містять жири.

3.6 Технологія отримання вітамінізованих забарвлених олій

3.6.1 Властивості біологічної рідини криля

При комплексній переробці криля одержують від 40 до 55 % до його маси біологічної рідини, використання якої при існуючих технологіях переробки зводиться до виділення з неї кормових ліпідів і білків.

Необхідність визначення якісних і кількісних змін складу біологічної рідини в процесі зберігання криля була викликана нечисленними даними з цього питання.

У табл. 3.35 приведені дані про співвідношення біологічної рідини і щільного залишку і їх зміни в процесі зберігання криля.

Таблиця 3.35

Зміна співвідношення біологічної рідини і щільного залишку мороженого криля в процесі зберігання, %

Найменування частин	Тривалість зберігання, доба			
	90	120	150	180
Біологічна рідина	48,0...50,0	54,0...58,0	60,0...65,0	70,0...74,0
Щільний залишок	52,0...50,0	46,0...42,0	40,0...35,0	30,0...26,0

З даних табл. 3.35 витікає, що частка біологічної рідини в процесі зберігання криля зростає і досягає через шість місяців зберігання 70,0...74,0 % його маси. Характерно, що змінюється і хімічний склад біологічної рідини і щільного залишку (табл. 3.36).

Таблиця 3.36

**Зміна хімічного складу біологічної рідини
в процесі зберігання криля**

Найменування частин криля	Термін зберігання, дб	Вміст, % від маси крилю		
		Білки	Ліпіди	Зола
Біологічна рідина	90	14,2	2,0	3,3
	180	13,0	1,8	2,9
Щільний залишок	90	16,1	2,2	3,7
	180	17,1	2,4	4,2

З аналізу даних табл. 3.36 витікає, що в процесі зберігання мороженого криля спостерігався перерозподіл речовин між біологічною рідиною і щільним залишком. Закономірність перерозподілу хімічного складу речовин між біологічною рідиною і щільним залишком полягала в тому, що в біологічній рідині збільшувалася частка води з одночасним зменшенням частки білків, ліпідів і золи, в той час, як в щільному залишку зменшувалася частка води із зростанням частки решти речовин. На нашу думку характер цих змін пов'язаний з біохімічними процесами, що протікають у замороженому крилі.

Проте, через шість місяців зберігання криля при -18°C , частка ліпідів в біологічній рідині залишалася значною і складала 42,9 % від їх загального вмісту. Паралельно із зміною кількісного вмісту ліпідів спостерігалася зміна вмісту жиророзчинних вітамінів в біологічній рідині (табл. 3.37).

Таблиця 3.37

**Зміна вмісту вітамінів А,Е, каротиноїдів в біологічній рідині криля
при зберіганні, мг/100 г**

Найменування частин криля	Тривалість зберігання, доба					
	90			180		
	А	Е	Каротиноїди	А	Е	Каротиноїди
Біологічна рідина	9,6	125,0	8,6	6,2	95,0	2,1

З табл. 3.37 витікає, що біологічна рідина мороженого криля є джерелом вітамінів А, Е, каротиноїдів, не дивлячись на те, що в

біологічній рідині за шість місяців зберігання криля руйнувалося вітаміну А – 35 %, вітаміну Е – 24, каротиноїдів – 75.

Найбільш нестійкими в процесі зберігання виявилися каротиноїди. Проте, основна частина жиророзчинних вітамінів і значна кількість каротиноїдів зберігається в біологічній рідині, що створює передумову для її раціональнішого використання.

Враховуючи значний вміст фізіологічно важливих речовин у складі біологічної рідини криля, нами встановлені чинники, що визначають раціональний процес екстракції цих речовин рослинними оліями.

3.6.2 Екстракція жиророзчинних речовин криля

З жиророзчинних барвників тих, що імітують за кольором ікру лососевих видів риб найбільш близьким є каротин. Для промислового отримання каротину використовується мікробіологічний синтез за допомогою двостатевого гриба *Blakesba trispora*. Подібне виробництво функціонує на трьох заводах СНД, де загальний об'єм виробництва β -каротину на цих підприємствах із розрахунку на чисту субстанцію не перевищує 3 тонн на рік[108]. Крім того, каротин має високу вартість і мало розчинний, що не дозволяє використовувати його для виробництва аналога червоної ікри. У зв'язку з цим нами було розроблено технологію отримання забарвленої олії (ВЗО) (ТУ 15-07-106-82) «Вітамінізована забарвлена олія кукурудзяна і соняшникова»). Вона отримана жировою екстракцією жиророзчинних інгредієнтів гомогенату крилю. З останніх в олію переходять каротиноїди та жиророзчинні вітаміни.

Мурманський рибопереробний комбінат є одним з трьох підприємств колишнього РСРС, на якому виробляються крабові палички. У перші роки виробництва аромат, що надає смак і запах рибному продукту, поставляла Японія. Пізніше на рибокомбінаті почали використовувати як аромат бульйон, отриманий під час варки крилю. Цей процес складається з наступних технологічних операцій: подрібнення крилю на м'ясорубці з діаметром отворів 3...5 мм і варіння його протягом 15х60 с за температури 95 °С. Після цього щільну частину відокремлюють від бульйону фільтруванням.

Ураховуючи існуючі економічні витрати на сировину під час приготування бульйону для крабових паличок і для виробництва рослинної забарвленої олії (РЗО) для аналога ікри лососевих риб, доцільно отримувати ці компоненти з одного і того ж крилю.

З урахуванням властивостей щільної частини бульйону (гомогенату) нами вивчено вплив на процес екстракції різних чинників.

Диспергування рослинних олій або жирів у розплавленому вигляді в гомогенаті крилю призводить до їх фарбування від світло-оранжевого до темно-червоного кольору (табл. 3.38).

Таблиця 3.38

Вміст каротиноїдів у забарвленій олії та тваринних жирах, що отримані після диспергування їх у гомогенаті крилю, мг%

Дисперсійне середовище	Вміст каротиноїдів, мг %
Кукурудзяна олія	1,26
Соняшникова олія	1,17
Соева олія	1,15
Масло вершкове	0,43
Маргарин	0,50
Яловичий жир	0,53

Визначено раціональну кількість води, що додається в гомогенат (30 % за відношенням до маси крилю), що дозволяє отримувати суспензію з оптимальною в'язкістю. Підвищення в'язкості під час додавання меншої кількості води призводить до нерівномірного диспергування суспензії в олії та до труднощів кількісного виділення забарвленої олії (табл. 3.39).

Таблиця 3.39

Вплив кількості води гомогенату крилю на в'язкість суспензії, вихід забарвленої олії та вміст каротиноїдів

Суспензія крилю		В'язкість суспензії, Па·с, $1 \cdot 10^2$	Вихід забарвленої кукурудзяної олії, %	Вміст каротиноїдів, мг%
криль, %	вода, %			
100	10	102,0	83,2	1,80
100	20	65,1	90,4	1,47
100	30	21,7	98,0	1,26
100	40	14,0	98,5	0,82
100	50	7,6	99,1	0,53

Ступінь інтенсивності переходу каротиноїдів крилю в олію під час екстрагування залежить від низки чинників: рН системи, тривалості екстракції, співвідношення компонентів, кратності екстрагування.

Для вивчення впливу рН на ступінь екстракції каротиноїдів диспергування проводили в суспензії крилю з різними значеннями рН. Наведені дані на рис. 3.14 показують, що максимальний ступінь екстрагування каротиноїдів олією досягається при рН 7,0...7,5, що відповідає рН нативного крилю.

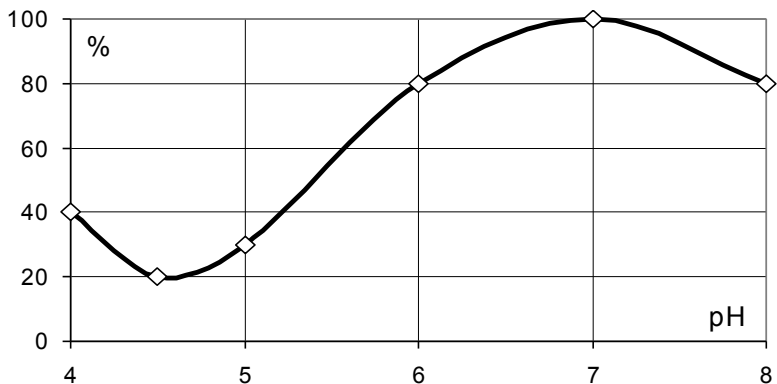


Рис. 3.14 – Зміна вмісту каротиноїдів у забарвленій олії залежно від pH суспензії крилю

Залежність накопичення барвних речовин в олії від тривалості диспергування наведено на рис. 3.15.

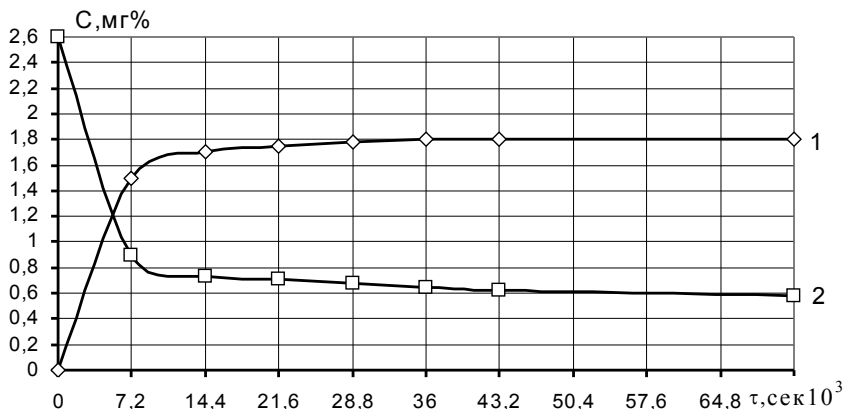


Рис. 3.15 - Залежність тривалості диспергування від вмісту каротиноїдів: 1 - у забарвленій олії; 2 - в крилі

Максимальне накопичення каротиноїдів спостерігається після 480х60 с диспергування, коли концентрація барвних речовин у забарвленій олії досягала постійного значення. Найбільш інтенсивний перехід каротиноїдів спостерігається в перших 60х60 с екстракції. Потім концентрація забарвлюючих речовин в олії досягала 1,22 мг% або 67,8 % максимально можливого вмісту.

Після закінчення екстрагування протягом 172х60 с вміст каротиноїдів в олії склав 1,86 мг% або 93,3 % максимально можливого значення. Збільшення тривалості екстрагування понад 172х60 с до істотного підвищення концентрації барвних речовин в олії не приводило і тому подальше його проведення стало недоцільним.

Ступінь екстракції зумовлюється також співвідношенням маси крилю та олії. Для визначення раціонального співвідношення компонентів диспергування проводили протягом 172х60 с з різним співвідношенням маси крилю і олії - від 1:8 до 10:1. Забарвлену олію від суспензії відокремлювали центрифугуванням зі швидкістю 2000 с⁻¹ протягом 20х60 с.

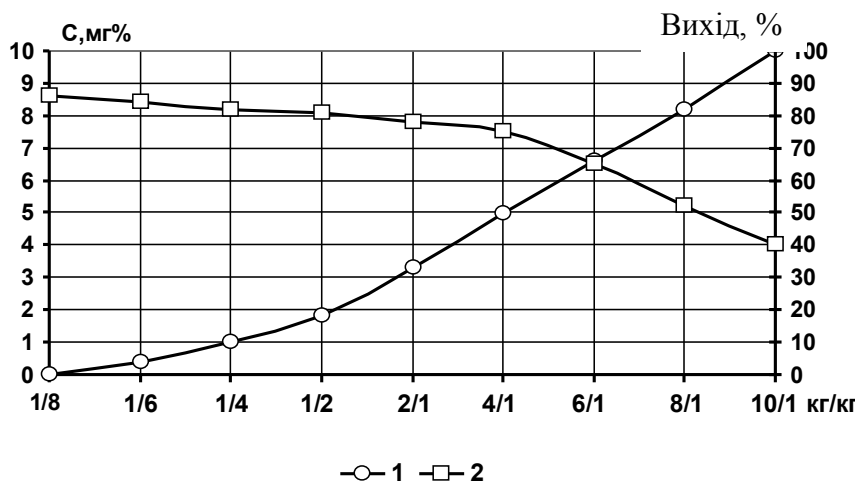


Рисунок 3.16 □ Залежність вмісту каротиноїдів у РЗО (1) і виходу РЗО (2) від співвідношення маси крилю та олії

Згідно з отриманими даними під час диспергування суспензії в олії зі співвідношенням маси крилю і олії від 1:8 до 1:1 вміст забарвлюючих речовин не перевищує 1,0 мг%. У забарвленому маслі, отриманому під час диспергування маси криль-олія зі співвідношенням від 1:1 до 10:1, спостерігається значне підвищення вмісту забарвлюючих речовин. Так, у разі співвідношення маси крилю і олії 10:1, вміст каротиноїдів в олії досягає 10 мг% і більше. Проте зі збільшенням частки крилю понад 4:1 під час диспергування важко відділити олію від суспензії. Спостерігається нечітке розшарування жирової та водної фаз, що призводить до утворення на межі їх розділу шару з погано розділеними фазами. Це не лише ускладнює відділення, але і призводить до зменшення виходу забарвленої олії. У разі співвідношення крилю і олії 1:8 вихід забарвленої олії складає в середньому 99,1 %, за співвідношення 1:1 - 95,0

%, а при співвідношенні 4:1 і 10:1 відповідно - 89,3 % і 39,1 %.

Проведені дослідження показують, що раціональним співвідношенням маси крилю та олії під час екстрагування каротиноїдів є співвідношення 3:1 [204].

Експерименти з багаторазового диспергування свіжоприготовлених суспензій крилю в забарвленій олії показали, що вміст каротиноїдів в забарвленій олії зростає зі збільшенням кратності екстрагування (рис. 3.17).

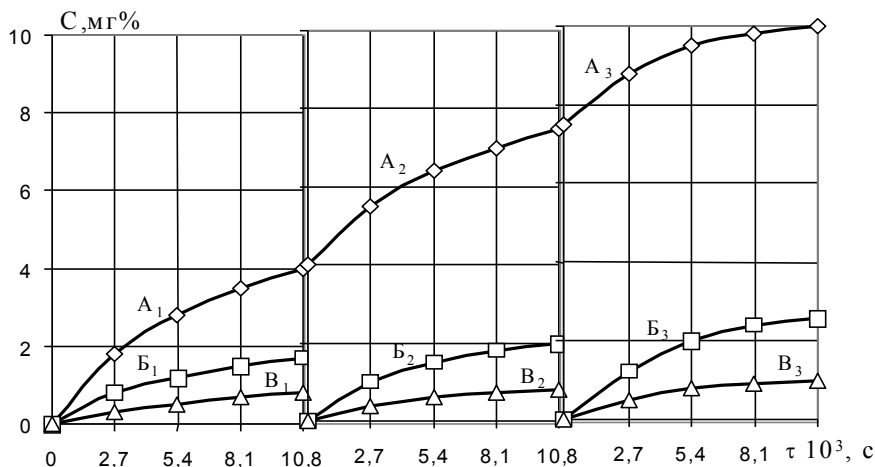


Рис. 3.17 - Залежність вмісту каротиноїдів у РЗО від кратності екстрагування: 1 - одноразове (A₁); 2 - (A₂); 3 - (A₃), 4,5,6 - подальші екстрагування (B₁, B₂, B₃); 7, 8, 9 - подальші повторні екстрагування (V₁, V₂, V₃)

Після одноразового екстрагування гомогенату крилю в олії – A₁ у забарвленій олії міститься 4,11 мг% каротиноїдів, після дворазового - A₂ та триразового – A₃ - 7,67 мг% і 10,67 мг%, а чотирьох- і п'ятиразового - 12,06 мг% і 12,51мг%.

Вміст каротиноїдів в олії, що отримана на четвертій і п'ятій стадіях екстрагування за відношенням до кількості їх в олії, що отримана після одноразового диспергування, у середньому складає відповідно 38,0 % і 26,9 %. З цього виходить, що проведення диспергування свіжоприготованої суспензії крилю в забарвленій олії більше трьох разів є доцільним. Проте, каротиноїдів тих, що не перейшли в масло під час диспергування, залишилися в суспензії № 3, отриманій після відділення від незабарвленої олії, міститься більше, ніж у суспензії № 2 та суспензії № 1. Унаслідок того, що навіть під час екстрагування протягом 480х60 с в крилі залишається близько 26 % забарвлюючих речовин, виникає

необхідність подальшого екстрагування маслом забарвлюючих речовин, що залишилися після одноразового – А₁ (гомогенат № 1), дворазового - А₂ (гомогенат № 2), триразового - А₃ (гомогенат № 3) екстрагувань (рис. 3.17).

Забарвлена олія, отримана протитечійною екстракцією під час подальшого екстрагування (Б₁ - забарвлена олія, отримана під час диспергування гомогенату № 1, що залишився після одноразового диспергування в олії, Б₂ і Б₃ - відповідно гомогенатів № 2 і № 3) містить значно менше забарвлюючих речовин ніж олія, що отримана після одноразового і тим більше дворазового та триразового екстрагування (рис. 3.17, криві - 4,5,6). Так, в олії – Б₁ каротиноїдів міститься в середньому 1,56 мг%, а в Б₂ та Б₃ - відповідно 1,87 і 2,20 мг %.

У разі подальшого повторного екстрагування каротиноїдів олією з тих же гомогенатів крилю (гомогенати № 1, № 2, № 3), їх в забарвленій олії відповідно міститься 0,65, 0,71 та 0,79 мг% (рис. 8.6, криві 7, 8, 9). У зв'язку з незначним накопиченням забарвлюючих речовин в олії, яка отримана під час подальшого повторного екстрагування, його проведення є недоцільним.

Таблиця 3.40

Вміст каротиноїдів у забарвленій олії під час екстрагування за відношенням до вмісту їх у крилі, %

Тривалість екстрагування, тх 60 с	Кратність екстрагування					
	А ₁	А ₂	А ₃	Б ₁	Б ₂	Б ₃
30	22,2	22,6	15,4	17,4	13,1	14,9
60	33,6	32,0	23,4	14,5	19,1	23,7
90	39,2	39,7	28,3	17,0	21,3	26,1
120	43,7	44,3	31,5	18,8	22,9	28,0
150	47,5	48,1	33,7	19,8	23,8	29,1
180	52,7	51,5	35,6	20,5	24,6	30,1

З наведених результатів (табл. 3.40) видно, що під час екстрагування олією забарвлюючих речовин із суспензії крилю максимальна кількість каротиноїдів вилучається після одноразового диспергування. При цьому в забарвлене масло переходить до 56,7 % забарвлюючих речовин за відношенням до їхнього вмісту в крилі.

Отримані дані дозволяють зробити висновки, що максимальну кількість каротиноїдів можна вилучати з крилю під час протитечійної екстракції (за умов послідовного триразового диспергування гомогенатів крилю - № 1, № 2, № 3 в забарвленій олії) з подальшим екстрагуванням олією забарвлюючих речовин з гомогенатів, що залишилися, після

одноразового, дворазового та триразового екстрагувань. У забарвленій олії міститься від 1,42 до 11,80 мг% каротиноїдів.

Вихід каротиноїдів під час екстрагування їх олією залежить від хімічного складу крилю, температури та термінів зберігання (табл. 3.41).

Таблиця 3.41

Вплив хімічного складу, терміну і температури зберігання крилю на вихід забарвленої олії та вмісту в ній каротиноїдів під час екстрагування

Термін зберігання крилю, міс.	Температура зберігання, °C	Вміст азотистих речовин, %	Вміст ліпідів у крилі, %	Вихід забарвленої олії, %	Вміст каротиноїдів в олії, мг%
5,0	-18	2,3	1,3	92,8	1,10
5,0	-18	1,6	2,2	97,3	1,31
6,0	-18	2,2	1,3	90,1	0,86
6,0	-18	1,6	2,1	94,0	0,97
3,0□	-12	1,7	2,2	87,4	0,68
3,0□	-12	2,3	1,4	80,1	0,55

Примітка Криль до отримання з портового холодокомбінату зберігався за температури -18° С протягом 3 місяців, а з моменту отримання - за -12° С протягом 3-х місяців

Використання крилю з підвищеним вмістом ліпідів збільшує перехід забарвлюючих речовин в олію. У забарвленій олії, що отримана на основі крилю, де міститься 2,2 % ліпідів, накопичується 0,97 мг % каротиноїдів, а під час використання крилю, в якому міститься 1,3 мг % ліпідів □ 0,86 мг%.

Забарвлена олія, що отримана під час використання крилю, який зберігався за температури -12° С протягом 3-х місяців, містить 0,55...0,68 мг% каротиноїдів, що на 25 % менше вмісту забарвлюючих речовин в олії, яка отримана під час використання крилю, що зберігався за -18° С протягом

6 місяців. Мабуть, у цьому випадку в крилі відбуваються окислювальні процеси та деяка деструкція астаксантину. Використання крилю з підвищеним вмістом азотистих речовин викликає значніші втрати забарвленої олії, ніж у разі використання крилю з підвищеним вмістом ліпідів. Так, під час використання крилю із вмістом азотистих речовин 2,3

% і ліпідів 1,3 % вихід забарвленої олії після одноразового екстрагування складає 92,8 %, тоді як під час використання крилю із вмістом азотистих речовин 1,6 % і ліпідів 2,2 % вихід забарвленої олії зростає до 97,3 %. Проте, не лише хімічний склад визначає вихід олії. У разі використання крилю, що зберігався протягом 6 місяців за температури -18°C , вихід отриманої олії складав після одноразової екстракції 90,1...94,0 %, а за умов використання крилю з терміном зберігання 5 місяців за такої самої температури □ 92,8...97,3 %.

Встановлено, що втрати олії під час триразового екстрагування не перевищували 15,3%. У разі подальшого екстрагування (B_1 , B_2 , B_3) втрати істотно зменшилися і не перевищували 1,5 % (табл. 3.42).

Таблиця 3.42

**Вплив кратності екстрагування на вихід
забарвленої олії, %**

Кратність екстрагування	Вихід забарвленої олії, %, за відношенням до			
	початкового	A_1	A_2	A_3
A_1	94,8	-	-	-
A_2	93,3	98,3	-	-
A_3	90,4	95,2	94,2	-
B_1	99,8	-	-	-
B_2	99,3	-	-	-
B_3	99,1	-	-	-

З наведених даних виходить, що використання крилю з вищим вмістом ліпідів призводить до збільшення виходу забарвленої олії та вмісту в ній забарвлюючих речовин.

Екстрагування каротиноїдів зі суспензії крилю, що зберігається триваліші терміни або за вищої температури, призводить до зниження виходу олії та вмісту в ній каротиноїдів.

Із збільшенням кратності екстрагування кислотне число забарвленої олії зростає. У початковій олії його величина не перевищує 0,75 мг КОН/г, а після триразового диспергування □ досягає 3,23 мг КОН/г. Величина йодного числа збільшується від 120 до 137 % йоду, а перекисне число змінюється незначно. При цьому карбонільні з'єднання, що характеризують наявність кетонів, альдегідів, кетокислот, альдегідокислот у початковій та в забарвленій олії не виявлені. Вміст неомілюваних речовин у забарвленій олії збільшується з 1,2 до 1,9 %, що є певним чином результатом накопичення каротиноїдів (табл. 3.43).

Таблиця 3.43

Фракційний склад початкових та забарвлених олій, %

Фракція ліпідів	Олія			
	Соєва		соняшникова	
	початкова	забарвлена	початкова	забарвлена
Вуглеводні, інші ліпіди	6,7 ± 0,3	6,3 ± 0,4	1,4 ± 0,2	0,9 ± 0,2
Тригліцериди	86,1 ± 2,1	82,1 ± 2,2	87,3 ± 2,2	85,0 ± 1,8
Неідентифіковані фракції	0,9 ± 0,1	2,4 ± 0,2	0,2 ± 0,1	1,9 ± 0,2
Вільні жирні кислоти	3,0 ± 0,2	4,5 ± 0,2	2,1 ± 0,2	2,5 ± 0,2
Дигліцериди	1,4 ± 0,2	1,6 ± 0,2	4,4 ± 0,3	4,4 ± 0,3
Холестерин	1,2 ± 0,1	1,0 ± 0,1	1,8 ± 0,2	1,6 ± 0,2
Фосфоліпіди	3,5 ± 0,4	4,3 ± 0,3	1,9 ± 0,2	2,1 ± 0,3

У досліджених ліпідах забарвленої олії методом тонкошарової хроматографії виявлено сім фракцій (табл. 3.43). Фракційний склад забарвлених олій характеризується значним вмістом тригліцеридів, кількість яких досягає 88 %. Як у забарвленій, так і кукурудзяній олії, присутні фосфоліпіди. Частка полярних ліпідів у початковій та забарвленій олії практично однакова.

Із збільшенням кратності екстрагування (одноразове – A_1 , дворазове – A_2 , триразове – A_3) відносний вміст тригліцеридів зменшується. Виявлена закономірність зберігається під час подальшого екстрагування (B_1 , B_2 , B_3). При цьому спостерігається відносно збільшення частки тригліцеридів як у забарвленій соняшниковій, так і в іншій забарвленій олії; також значно зростає частка неідентифікованих фракцій. Ймовірно, це наслідок накопичення каротиноїдів крилю, що переходять під час екстракції в олію. Цей висновок узгоджується з даними про накопичення в забарвленій олії речовин, що характеризуються високими показниками йодного числа та неомилюваних речовин.

Оцінюючи жирнокислотний склад кукурудзяної та забарвленої кукурудзяної олії (табл. 3.44) необхідно відзначити, що в РЗО з'являються поліненасичені жирні кислоти C20:5 і C20:6 характерні для ліпідного крилю [109].

У забарвленій олії зростає кількість поліненасичених жирних кислот; причому, зі збільшенням кратності екстрагування частка їх збільшується.

Узагальнюючи вищевикладене, можна стверджувати, що жирнокислотний склад РЗО істотно не відрізняється від початкового.

Таблиця 3.44

**Жирнокислотний склад кукурудзяної та забарвленої кукурудзяної олії,
%**

Кислота	Індекс	Кукурудзяна олія	A ₁	A ₂	A ₃	Б ₁	Б ₂	Б ₃
Лауринова	C12:0	0,17	0,15	0,16	0,16	0,24	0,31	0,19
Меристинова	C14:0	0,09	0,10	0,10	0,07	0,15	0,29	0,14
Пентодеканова	C15:0	-	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.
Пальмітинова	C16:0	10,20	11,21	10,54	10,48	11,48	13,60	14,48
Стеаринова	C18:0	3,47	3,52	2,15	2,13	3,09	4,93	3,47
Сума насичених кислот	C14:1	13,93	14,98	12,95	12,84	14,58	19,13	18,15
Мірістолеїнова	C16:1 ₉	0,10	0,49	0,19	0,21	0,81	0,47	0,45
Пальмітолеїнова	C18:1	0,07	0,40	0,40	0,42	0,40	0,45	0,30
Олеїнова	C18	26,06	29,93	28,71	25,74	29,52	25,84	25,46
Сума мононенасичених		26,23	30,82	29,30	26,37	30,45	26,80	26,21
Гексадекадеїнова	C16:2 ₆		сл.	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.
Лінолева	C18:2 ₆ ₉	58,70	53,33	56,27	58,01	52,62	53,28	54,47
Ліноленова	C18:6	1,14	0,77	1,08	2,22	1,20	0,57	0,81
Ейкозопентаєнова	C20:5 ₃	-	0,06	0,25	0,32	0,03	0,12	0,19
Докозагексаєнова	C22:6 ₃	-	0,04	0,15	0,24	0,03	0,10	0,17
Сума поліненасичених кислот		59,84	54,20	57,75	60,79	53,88	54,07	55,64

Дослідження РЗО на соняшниковій олії у видимій частині спектра наведено на рис. 3.18. Спектральні криві свідчать про те, що максимум поглинання розчинів забарвленої олії в хлороформі знаходиться на довжині хвилі 490 нм, що відповідає максимуму поглинання астаксантину.

Інтенсивність смуги 490 нм залежить від вмісту жиророзчинних інгредієнтів крилю в РЗО (крива A_1 , A_2 , A_3 (B_1 , B_2 , B_3)), що дає можливість провести їх кількісне вимірювання та контролювати процес екстракції (рис. 3.18).

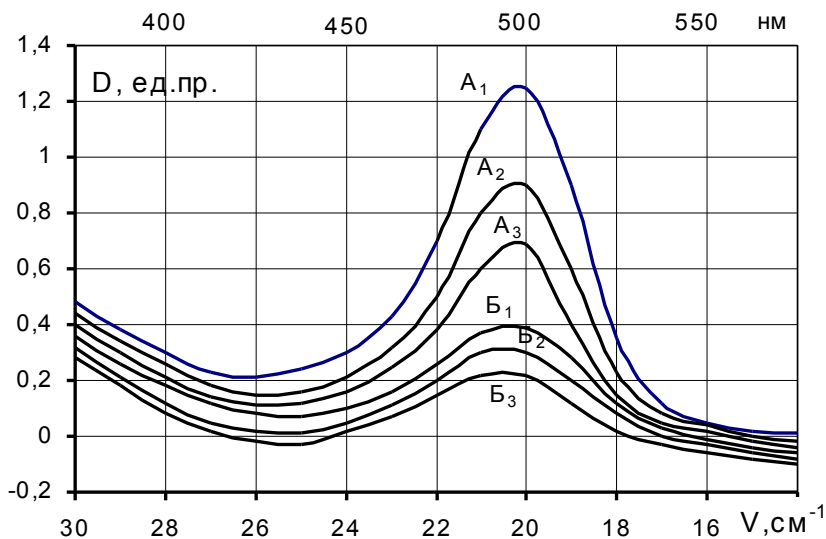


Рис. 3.18 – Спектральні криві розчинів забарвленої олії в хлороформі: A_1 , A_2 , A_3 , B_1 , B_2 , B_3 – з різним вмістом каротиноїдів

Таблиця 3.45

Хімічні показники кукурудзяної та забарвленої кукурудзяної олії

Показник	Кукурудзяна олія	A_1	A_2	A_3	B_1	B_2	B_3
Кислотне число, мг КОН/г	0,61	1,94	2,39	2,47	1,64	1,86	2,38
Йодне число, % йоду	120,5	122,5	125,5	137,0	121,5	124,0	127,0
Перекисне число, % йоду	0,022	0,024	0,026	0,026	0,025	0,025	0,026

З вищевикладеного видно, що терміни та режими зберігання крилю помітно впливають на вміст жиророзчинних інгредієнтів у РЗО. Оскільки в забарвленій олії містяться антиоксиданти □ токофероли, здатні утворювати комплекси з вільними жирними кислотами та знижувати їх утворення, то можна стверджувати, що РЗО здатні гальмувати окислювальні та гідролітичні процеси в олії та тваринних жирах.

У РЗО вміст вітаміну А зростає зі збільшенням кратності екстрагування. Після одноразового екстрагування вміст його зростає до 30 МЕ/г, а після триразового – до 63 МЕ/г (табл. 3.46).

Таблиця 3.46

Вміст вітамінів А і Е в кукурудзяній та забарвленій кукурудзяній олії

Вітамін	Кукурудзяна олія	А ₁	А ₂	А ₃	Б ₁	Б ₂	Б ₃
Вітамін А, (МЕ/г)	79,2	28,38	43,56	54,45	19,47	23,76	25,74
Вітамін Е, (мг %)		91,3	140,9	168,2	77,9	90,8	100,8

На перехід жиророзчинних вітамінів А і Е в забарвлену кукурудзяну олію значно впливають терміни та температура зберігання крилю.

Збільшення термінів зберігання крилю негативно впливає на перехід відмічених компонентів. Так, у забарвленій кукурудзяній олії, яка отримана на основі крилю, що зберігався за - 18⁰ С протягом 6 місяців, міститься близько 28 МЕ/г вітаміну А і близько 93мг% вітаміну Е, а в отриманому на основі крилю, що зберігався за -12⁰ С протягом 3-х місяців – відповідно 23 МЕ/г і 90 мг% (табл. 3.47).

Паралельно з накопиченням вітаміну А спостерігається і зростання вітаміну Е. Після триразового екстрагування його величина досягає 190 мг%.

Отримані результати змін фізичних властивостей (табл. 3.48) підтверджують дані тонкошарової хроматографії, які показують, що в процесі екстрагування в РЗО накопичення фасфоліпідів (табл. 3.49), здатних збільшити його в'язкість і щільність, не відбувається.

Таблиця 3.47

Вплив термінів та температури зберігання крилю, що використовується під час диспергування, на вміст вітамінів А і Е в забарвленій кукурудзяній олії

Терміни зберігання	Температура зберігання, °С	Вміст вітаміну А, МЕ/г	Вміст вітаміну Е, мг%
5,0	-18	28,71	93,7
6,0	-18	26,73	88,7
3,0	-12	18,15	86,4
Примітка Криль до отримання з Московського портового холодокомбінату зберігався за температури -18° С протягом 3-х місяців, а з моменту отримання – протягом 3-х місяців за - 12° С			

Таблиця 3.49

Фракційний склад ліпідів кукурудзяної та забарвленої кукурудзяної олії, %

Фракція ліпідів	Кукурудзяна олія	А ₁	А ₂	А ₃	Б ₁	Б ₂	Б ₃
Вуглеводи	1,9	2,8	4,5	7,8	6,6	6,9	7,7
Тригліцериди	89,1	86,2	82,3	76,2	80,4	79,2	77,0
Неідентифіковані фракції	0,1	1,6	2,2	3,2	1,0	1,2	1,4
Вільні жирні кислоти	2,1	2,8	4,1	5,3	3,5	3,9	4,3
Дигліцериди	4,2	4,0	4,4	5,0	5,7	5,8	6,7
Холестерин	1,0	1,2	1,2	1,2	1,4	1,4	1,7
Полярні ліпіди	1,6±0,2	1,4	1,3	1,3	1,5	1,6	1,2

Таблиця 3.48

Зміна в'язкості та щільності кукурудзяної і забарвленої кукурудзяної олії залежно від температури														
Температура, °C	Кукурудзяна олія		A ₁		A ₂		A ₃		B ₁		B ₂		B ₃	
	Щільність, кг/м ³	В'язкість, Па·с 10 ⁻⁴	Щільність, кг/м ³	В'язкість, Па·с 10 ⁻⁴	Щільність, кг/м ³	В'язкість, Па·с 10 ⁻⁴	Щільність, кг/м ³	В'язкість, Па·с 10 ⁻⁴	Щільність, кг/м ³	В'язкість, Па·с 10 ⁻⁴	Щільність, кг/м ³	В'язкість, Па·с 10 ⁻⁴	Щільність, кг/м ³	В'язкість, Па·с 10 ⁻⁴
4	0,930	1517	0,930	1510	0,930	1514	0,930	1510	0,330	1515	0,930	1523	0,930	1519
8	0,927	1175	0,927	1172	0,927	1175	0,927	1176	0,927	1171	0,927	1178	0,927	1176
10	0,925	1078	0,925	1069	0,925	1079	0,925	1072	0,925	1076	0,925	1089	0,925	1081
14	0,922	865	0,922	862	0,922	866	0,922	858	0,922	862	0,922	861	0,922	859
18	0,920	713	0,920	717	0,920	712	0,920	709	0,920	714	0,920	712	0,920	711
25	0,917	542	0,917	533	0,917	534	0,917	542	0,917	537	0,917	544	0,917	540
30	0,913	433	0,913	429	0,913	432	0,913	435	0,913	432	0,913	432	0,913	436
35	0,910	368	0,910	359	0,910	365	0,910	362	0,910	352	0,910	362	0,910	366
40	0,907	300	0,907	308	0,907	306	0,907	309	0,907	306	0,907	299	0,907	307
45	0,903	254	0,903	248	0,903	255	0,903	253	0,903	249	0,903	253	0,903	257

У процесі екстракції разом з каротиноїдами в РЗО переходить частина речовин азотистої природи, які спільно з олією утворюють ліпіднобілковий комплекс. Останній робить забарвлену олію непрозорою, і найголовніше, за дуже короткий термін різко погіршує її якість. Крім того, на виробництві спостерігається розрив за часом між виробництвом РЗО та її переробкою. Все це диктує необхідність її очищення та вивчення мікробіологічних характеристик в процесі зберігання. Щоб уникнути цих недоліків нами була запропонована фільтрація з подальшою пастеризацією РЗО. Суть фільтрації полягає в пропусканні масла через пористу перегородку. При цьому масло проходить через пори матеріалу, а зважені частинки, розмір яких більше розмірів пор, затримуються на його поверхні, утворюючи осад.

Розподіл фільтруючих шарів представлений в табл. 3.50.

Таблиця 3.50

Розподіл фільтруючих шарів у колонці під час очищення РЗО

Розподіл шарів	Матеріал шару			
	1	2	3	4
Верхній	Кухонна сіль	Кухонна сіль	Кухонна сіль	Ячна шкарлупа
Середній	Ячна шкарлупа	Ячна шкарлупа	Харчова сода	Харчова сода
Нижній	Кухонна сіль		-	Кухонна сіль

Кухонна сіль поглинає полярні фракції і фіксує на собі речовини, що розчинені у воді. Харчова сода нейтралізує вільні жирні кислоти в забарвленій олії.

Проведені численні експерименти дозволили нам встановити, що найбільш ефективним є поєднання фільтруючих шарів: кухонна сіль (верхній), ячна шкарлупа (середній) та кухонна сіль (нижній). За такої послідовності шарів олія містить мінімальну кількість сторонніх домішок.

Для збільшення термінів зберігання після фільтрації забарвлену олію піддавали пастеризації, оскільки це найбільш надійний спосіб зниження мікробіологічного обсіменіння. Як тара використовувалися молочні фляги, які занурювали у воду, нагрівали до $90 \pm 5^{\circ} \text{C}$ та витримували за цієї температури не менше 180 хв. Після чого фляги швидко охолоджували. Зберігання РЗО здійснювали в темному місці за температури не менше від -2 до $+4^{\circ} \text{C}$ протягом 120 діб, або за температури $18 \dots 25^{\circ} \text{C}$ протягом 40 діб.

Мікробіологічні дослідження олії здійснювалися на стандартних середовищах МПБ, МПА і середовищі Китті-тароцци (на анаеробі) (табл 3.50).

З даних, що наведені в таблиці 3.51 видно, що початкова олія (зразок 1) не містить досліджувану мікрофлору, проте вже після отримання РЗО (зразок 2) виявлено зростання патогенної мікрофлори. Після очищення фільтрацією РЗО не містить патогенної мікрофлори (зразок 3), проте в процесі зберігання спостерігалось зростання мікрофлори (зразок 4), що говорить про ненадійність процесу фільтрації під час тривалого зберігання.

Таблиця 3.51

Результати мікробіологічних досліджень зразків

Зразок	Диференціальна діагностика середовища і характер зростання мікроорганізмів		
	МПБ	МПА	Агар Ендо
1. Початкова олія	-	-	-
2. РЗО після центрифугування	Рівномірне помутніння	Лимонного кольору	Почервоніння колоній з металевим блиском
3. РЗО, профільтрована через кухонну сіль, подрібнену ячну шкарлупу і кухонну сіль	-	-	-
4. РЗО, профільтрована через кухонну сіль, подрібнену ячну шкарлупу і кухонну сіль, що зберігалася за 18...20 ⁰ С протягом 120 діб	-	-	Почервоніння колоній з металевим блиском
5. РЗО, профільтрована через кухонну сіль, подрібнену ячну шкарлупу і кухонну сіль, пастеризована за 90±5 ⁰ С	-	-	-
6. РЗО, профільтрована через кухонну сіль, подрібнену ячну шкарлупу і кухонну сіль, пастеризована при 90±5 ⁰ С, що зберігалася протягом 190 діб за температури 18...20 ⁰ С	-	-	-

Примітка: поліморфні біполярні палички.

Відсутність патогенних мікроорганізмів у 5 і 6 зразках свідчить про те, що пастеризація надійно захищає РЗО від мікробіологічного псування.

Таким чином, забарвлена олія характеризується високим вмістом каротиноїдів та жиророзчинних вітамінів, які мають гальмуючу дію за відношенням до гідролітичних і окислювальних процесів. Це створює передумови для застосування РЗО як природного барвника та вітамінного збагачувача харчових продуктів, а також як речовини, що блокує гідролітичні й окислювальні процеси в продукції, яка містить жири. До таких продуктів, у першу чергу, слід віднести аналог ікри лососевих риб, де відповідне забарвлення РЗО дозволяє використовувати її як один з основних компонентів вмісту гранул.

3.6.3. Обґрунтування режимів екстракції жиророзчинних речовин з біологічної рідини криля рослинними оліями

Вивчений вплив на процес екстракції співвідношення маси біологічної рідини до маси рослинного масла - ϕ ; рН системи; тривалості - τ ; температури - t ; кількості екстракцій - n ; крім того, визначені залежності виходу забарвленої олії - z від швидкості обертання робочого органу екстрактора, співвідношення компонентів, кількості екстракцій.

Визначене раціональне співвідношення біологічної рідини і рослинної олії і його впливу на вихід вітамінізованої забарвленої олії (ВЗО).

Експериментальні дані переходу жиророзчинних компонентів з біологічної рідини в рослинну (соняшникову) олію при змінному співвідношенні ϕ проілюстровано на рис. 3.19.

Як випливає з рисунка, збільшення частки біологічної рідини в системі біологічна рідина – рослинна олія викликає інтенсивніше забарвлення олії. Так, як при співвідношенні компонентів 1:1 ($\phi=1$) вміст каротиноїдів в олії через $14,4 \times 10^3$ с досягало 1,60 мг/100 г, а п'ятикратне перевищення маси біологічної рідини над олією ($\phi = 5$) приводило до накопичення 2,3 мг/100г каротиноїдів.

Зростання вмісту каротиноїдів в олії при збільшенні частки біологічної рідини в системі дозволяє припустити, що можна створити технологічний процес, що забезпечує максимальний перехід каротиноїдів в олію.

Із збільшенням частки біологічної рідини в системі зростає концентрація каротиноїдів в забарвленій олії при одночасному зниженні виходу останнього.

Проте, той факт, що збільшення частки біологічної рідини в системі дає максимальну концентрацію каротиноїдів, не може визначати

технічне рішення екстракції, оскільки це приведе до створення великих екстракторів при малому виході забарвленої олії.

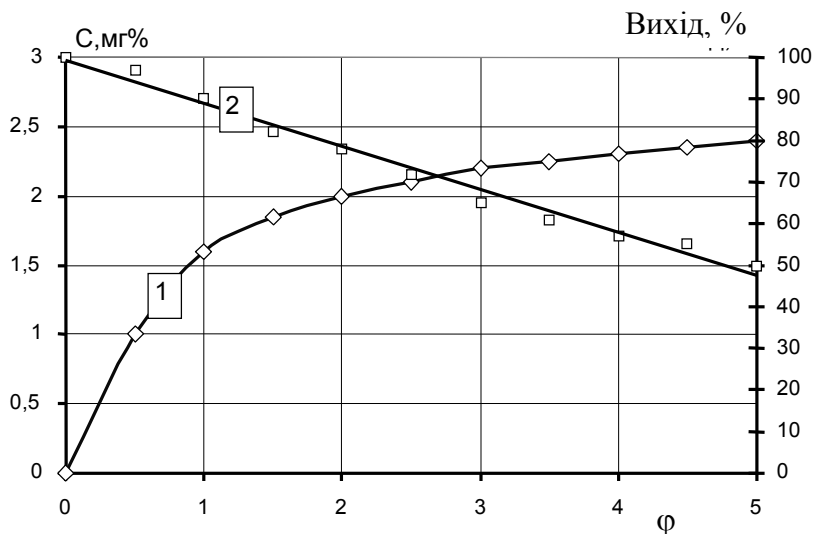


Рис. 3.19 - Залежність концентрації каротиноїдів (1) і виходу забарвленої олії (2) від субстратного співвідношення компонентів ϕ в процесі екстракції

З метою вибору раціонального співвідношення між біологічною рідиною і рослинною олією, нами проведена комп'ютерна обробка результатів експерименту, внаслідок чого встановлено, що $\phi = 1$. Тому подальші дослідження по отриманню ВЗО проводилися при вказаному співвідношенні компонентів.

Інтенсивність переходу жиророзчинних компонентів криля в рослинну олію залежить від тривалості і температури екстракції (табл. 3.52); (рис. 3.20).

З даних табл. 3.52 витікає, що темп накопичення каротиноїдів в процесі екстракції знижується. Найбільший приріст каротиноїдів спостерігався в перші $5,4 \times 10^3$ с (90 хвилин) екстракції. Подальше збільшення тривалості екстракції приводило до незначного накопичення каротиноїдів в маслі, і через $18,0 \times 10^3$ с (300 хвилин) процес екстрагування практично зупинявся.

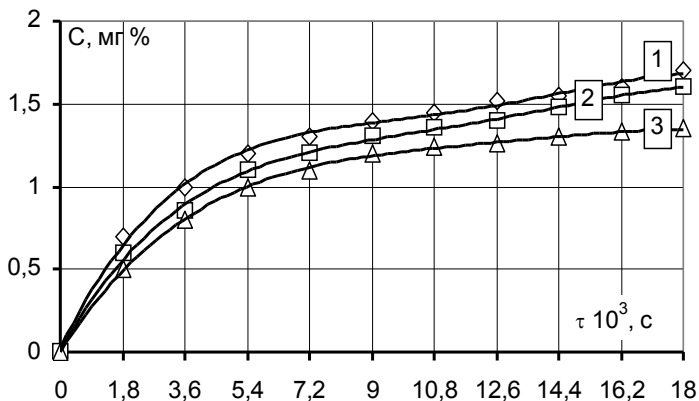


Рисунок 3.20 - Залежність концентрації каротиноїдів в забарвленій олії від тривалості екстракції при температурі: 1- 20°C , 2- 30°C , 3- 40°C

Таблиця 3.52

**Накопичення каротиноїдів в забарвленій олії
від тривалості і температури екстрагування**

Тривалість екстракції, $\tau \cdot 10^3 \text{ s}$	Кількість каротиноїдів, mg/100g		
	20°C	30°C	40°C
0	0,08	0,08	0,08
1,8	0,68	0,64	0,61
3,6	0,96	0,92	0,88
5,4	1,26	1,20	1,11
7,2	1,31	1,28	1,17
9,0	1,39	1,31	1,20
10,8	1,45	1,40	1,23
12,6	1,50	1,43	1,28
14,4	1,55	1,48	1,33
16,2	1,68	1,54	1,39
18,0	1,69	1,61	1,40

Підвищення температури екстрагування від 20°C до 40°C погіршує перехід каротиноїдів в соняшникову олію. Ймовірно, це пов'язано з високою лабільністю водорозчинних білків криля, здатних при підвищених температурах утворювати важко роздільні комплекси з ліпідами [54].

Ступінь екстракції каротиноїдів з біологічної рідини криля рослинною олією залежить від величини рН системи (рис. 3.21).

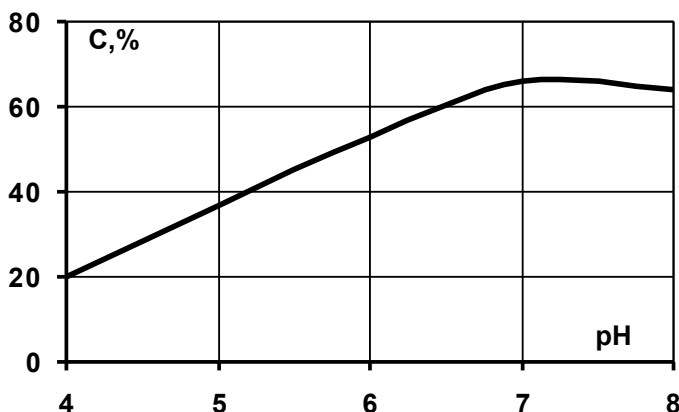


Рисунок 3.21 - Залежність вмісту каротиноїдів від рН в системі

З рисунка видно, що максимальний ступінь вилучення каротиноїдів з біологічної рідини досягається при $\text{pH} = 7,0 \dots 8,0$, що відповідає рН початкового криля.

Визначено вплив кількості екстракцій (n) на вміст вітамінів і каротиноїдів у ВЗО (табл. 3.53).

Аналіз даних таблиці показує, що кількість вітамінів А, Е і каротиноїдів, перехідних в забарвлену олію з біологічної рідини криля, зростає із збільшенням кількості екстракцій. Проте, не дивлячись на це, спостерігається зниження темпів їх приросту. Так, вміст каротиноїдів в досліджуваних оліях значно наростає в перші три екстракції, коли в забарвлені олії переходило близько 97 % всіх каротиноїдів, тоді як на частку 4 і 5 екстракцій припадало близько 3 % приросту.

З таблиці видно також, що досліджувані масла володіють різною екстрагуючою здатністю. Так, вазелінове масло мало найнижчу екстрагуючу здатність в порівнянні з соняшниковою і соєвою оліями.

Великого впливу на екстрагування вітамінів, особливо Е, надає їх вміст в початковій олії. За рівних умов екстракції у вазеліновій олії накопичувалося від 88 до 95 % вітаміну А, близько 24 % вітаміну Е, і від 71 до 75 % каротиноїдів порівняно з рослинними маслами. Низький відсоток екстрагування вітаміну Е вазеліновим маслом можна пояснити руйнуванням його в процесі екстракції, що узгоджується з даними [100].

Таблиця 3.53

Вміст вітамінів А, Е і каротиноїдів в початкових і забарвлених оліях залежно від кількості екстракцій, мг/100 г

Кількість екстракцій	В і т а м і н и								
	А	Е	Каротиноїди	А	Е	Каротиноїди	А	Е	Каротиноїди
	Олія								
	Соева			Соняшникова			Вазелінова		
Початкове	2,10	50,0	0,08	3,20	81,0	0,19	-	-	-
1	4,90	105,5	1,26	7,00	156,0	1,32	4,1	31,0	0,95
2	7,70	158,4	2,10	8,10	179,5	2,20	6,95	43,2	1,27
3	8,30	164,5	2,24	8,80	188,5	2,37	7,80	50,0	1,35
4	8,42	167,1	2,35	8,87	192,4	2,49	7,95	53,3	1,49
5	8,48	169,5	2,41	9,00	194,8	2,55	8,02	54,7	1,51

Досліджений залишковий вміст вітамінів і каротиноїдів в біологічній рідині після екстрагування (табл. 3.54).

Таблиця 3.54

Вміст вітамінів А, Е, каротиноїдів у біологічній рідині криля після екстрагування, мг/100 г

Екстракції	Вітаміни		Каротиноїди
	А	Е	
До екстракції	6,2	95,0	2,10
Після:			
1-ої екстракції	1,7	23,8	0,55
2-ої екстракції	1,8	28,1	0,62
3-ої екстракції	2,0	33,3	0,72

З аналізу даних табл. 3.54 витікає, що після трьох екстракцій в біологічній рідині залишилося 34 % вітаміну А, 35 % вітаміну Е, 30 % каротиноїдів від загального змісту. Ці дані свідчать про те, що основна частина досліджуваних речовин переходить у ВЗО.

В результаті досліджень встановлено, що здійснення 3-х кратній ступінчастій екстракції призводить до збільшення в соняшниковій дезодорованій олії вітаміну А в 4 рази, вітаміну Е в 4,4 разу, каротиноїдів в 28 разів; для соєвого дезодорованого масла збільшення відповідно склало 2,3; 2,8; 12,5 разу.

Збільшення кількості екстракцій більше трьох обмежується, з одного боку, зниженням темпів жиророзчинних компонентів, з іншою – погіршенням відділення вітамінізованої забарвленої олії від біологічної

рідини.

Виявлено вплив кількості екстракцій та рН системи на ефективність розділення (табл. 3.55).

Таблиця 3.55

**Розділення фаз в системі біологічна рідина: рослинні олія
при рН 7,0...8,0**

Кількість екстракцій	Розподіл фаз, %				Вихід забарвленої олії, %
	Забарвлена олія	Білок-ліпідний комплекс	Рідина	Щільний залишок	
1	49,5	8,2	42,0	0,1	99,0
2	48,0	9,8	42,2	0,2	96,0
3	46,3	11,3	42,3	0,3	82,6
4	43,0	14,4	42,4	0,5	86,0
5	39,0	18,0	42,5	0,6	78,0

Аналізуючи дані табл. 3.55 можна відзначити, що відділення забарвленої олії від біологічної рідини в процесі перших трьох екстракцій при рН 7,8 ... 8,0 проходило без значних втрат.

В процесі подальших екстракцій на межі розділу фаз відбувалося накопичення білок-ліпідів комплексу, що збільшуються при кожній подальшій екстракції. При цьому одночасно спостерігалось істотне зменшення виходу забарвленої олії.

Для збільшення виходу ВЗО ми скористалися властивістю білків змінювати розчинність в ізоелектричній крапці, яка для білків криля відповідає рН 4,7 [101].

У табл. 3.56 приведений розподіл фаз в системі біологічна рідина - рослинна олія при рН 4,7.

Таблиця 3.56

Розподіл фаз в системі біологічна рідина – рослинна олія при рН 4,7

Кількість екстракцій	Розподіл фаз, %				Вихід забарвленої олії, %
	Забарвлене олія	Білок-ліпідний комплекс	Рідина	Щільний залишок	
1	49,8	8,0	42,1	0,1	99,6
	48,5	8,2	43,0	0,3	97,0
2	46,8	9,6	43,3	0,3	93,6
	43,4	12,5	43,5	0,5	86,8
3	39,6	15,8	43,8	0,8	79,2
4					
5					

З аналізу даних таблиці виходить, що при рН 4,7 дещо збільшується частка забарвленої олії і рідини з одночасним зниженням частки білок-ліпідного комплексу.

При інших значеннях величини рН ефективність руйнування білок-ліпідного комплексу знижувалася, при цьому скорочувався вихід забарвленої олії.

Таким чином, вивчення динаміки накопичення в забарвленій олії жиророзчинних вітамінів і каротиноїдів, а також розділення фаз в системі показали доцільність проведення не більше трьох екстракцій і відділення ВЗО після третьої екстракції при рН 4,7.

Визначена залежність виходу вітамінізованої забарвленої олії від швидкості робочого органу екстрактора (табл. 3.57).

Таблиця 3.57

Залежність виходу ВЗО від швидкості робочого органу екстрактора

Кількість оборотів/хв	250	500	1000	1250	1500
Вихід ВЗО	99,0	99,0	98,0	93,0	85,0

На підставі приведених даних можна укласти, що значне зниження виходу ВЗО спостерігалось із збільшенням числа оборотів більше 1000 в хвилину. На нашу думку в цей період спостерігалось утворення стійких емульсій рослинного масла в біологічній рідині, які, як відомо [103], не піддаються розділенню на складові частини при значному збільшенні числа оборотів центрифуги.

Таким чином, процес екстракції найдоцільніше здійснювати в інтервалі швидкостей 250...1000 оборотів робочого органу в хвилину.

3.6.4 Склад і фізико-хімічні властивості рослинної олії, збагаченої жиророзчинними речовинами криля

Деякі фізико-хімічні показники забарвлених олій були описані в роботі [96]. Автор показав, що кращу здатність екстрагувати жиророзчинні компоненти криля має кукурудзяна олія. За даними [111] кукурудзяна забарвлена олія мала вище кислотне число, чим початкова. Причому, із збільшенням кількості екстракцій цей показник зростає. На думку дослідника це пов'язано з накопиченням в забарвленій олії пігментів, які, як відомо [76], в ліпідах криля знаходяться в комплексі з вільними жирними кислотами. Тому, паралельно з накопиченням каротиноїдів в забарвленій олії, накопичуються і вільні жирні кислоти. Перекисне число забарвленої олії, наголошується в роботі [111], трохи відрізняється від початкової олії і в процесі багатократного екстрагування практично не мінялося.

У ряді робіт [78; 111] приведений фракційний склад початкових і забарвлених олій. Аналізуючи фракційні склади забарвлених олій автори відзначають, що в них виявлені ті ж сім фракцій, що і в початковій олії. Відмітними особливостями забарвленої олії є вище, в порівнянні з початковим, значення неідентифікованої фракції і вільних жирних кислот. Підкреслюється, що із збільшенням кратності екстрагування вміст тригліцеридів падає при одночасному збільшенні частки решти фракцій. Як відзначають автори, фракційний склад забарвленої олії за якісним і кількісним складом ближче до початкової олії, чим до ліпідів криля, хоча останні і роблять певний вплив [71; 111].

У жирнокислотному складі забарвленої олії, як і в початковій, переважають ненасичені жирні кислоти, проте в забарвленій олії їх кількість збільшується при одночасному зниженні частки насичених кислот. За даними [111], це є результатом переходу з ліпідів криля в олію ненасичених і поліненасичених жирних кислот, про що свідчить зростання частки ліноленової кислоти в 2 рази.

Жирнокислотний склад забарвлених олій ближче до початкових, чим до жирнокислотного складу ліпідів криля, де на частку насичених кислот припадає близько 35 % [113].

В процесі екстракції з криля в забарвлену олію переходить значна кількість жиророзчинних вітамінів і каротиноїдів [111]. Так, після триразового екстрагування в забарвленій олії збільшується кількість вітаміну Е більш, чим в 2 рази, каротиноїдів - в 9 разів, вітаміну А в 54 рази.

Автори [78; 111; 114] роблять висновок, що забарвлена олія містить цілий ряд цінних харчових компонентів - поліненасичені жирні кислоти, вітаміни А, Е, Д, каротиноїди, що дозволяє розглядати її як цінний харчовий продукт, який може бути використаний як барвник і

вітамінний збагачувач, а також як антиокислювальна добавка в харчові продукти із значним вмістом жирів (табл. 3.58).

Таблиця 3.58

Хімічні показники початкових олій і ВЗО на їх основі

Показник	Соняшникова олія		Соева олія	
	початкова	ВЗО	початкова	ВЗО
Кислотне число, мг КОН/г	0,97	1,2	1,54	2,08
Перекисне число, % йоду	0,02	0,016	0,035	0,025
Тіобарбітурове число при 530 нм	0,17	0,19	0,12	0,14
Йодне число, % йоду	124,9	130,3	128,8	135,3
Неомилювані речовини, %	1,13	1,91	1,21	1,97

Хімічні характеристики ВЗО, що одержані на соняшниковій і соєвій оліях, мають загальні закономірності. Так, забарвлені олії по відношенню до початкових мають вище кислотне число, що указує на накопичення при екстракції у ВЗО вільних жирних кислот. Перекисне число ВЗО дещо нижче, ніж в початкових оліях. Це свідчить про зниження вмісту первинних продуктів окислення у ВЗО. В той же час у ВЗО міститься така ж кількість вторинних продуктів окислення, що і в початкових оліях. Збільшення йодного числа і неомилюваних речовин в забарвлених оліях свідчить про інтенсивне насичення їх неорганічними компонентами. Слід зазначити, що склад забарвлених олій значно відрізняється від складу ліпідів криля. Так, в ліпідах криля кислотне число коливається в межах від 0,5 до 35,2 мг КОН/г, перекисне від 0 до 0,006 % йоду, неомилювані речовини від 3,5 до 9,6 % [70].

Паралельно з визначенням хімічних показників досліджувалися фізичні характеристики забарвлених олій.

Коефіцієнт заломлення і динамічну в'язкість забарвлених олій на основі соняшnikової, соєвої і вазелінової олій визначали залежно від кратності екстракцій. Одержані дані приведені табл. 3.59; 3.60.

Таблиця 3.59

**Залежність показника заломлення забарвлених олій
від кількості екстракцій ($t=20^{\circ}\text{C}$)**

Кількість екстракцій	Олії		
	Сосва	Соняшникова	Вазелінова
0	1,4726	1,4748	1,4771
1	1,4726	1,4749	1,4772
2	1,4727	1,4750	1,4773
3	1,4728	1,4751	1,4774
4	1,4728	1,4752	1,4774
5	1,4729	1,4753	1,4776

Таблиця 3.60

**Взаємозв'язок динамічної в'язкості забарвлених олій
від кількості екстракцій ($t=20^{\circ}\text{C}$), Па·с**

Кількість екстракцій	Олії		
	Сосва	Соняшникова	Вазелінова
0	5,47	5,87	13,86
1	5,47	5,87	13,86
3	5,47	5,87	13,86
5	5,47	5,87	13,86

Аналіз даних таблиць свідчить, що в забарвлених оліях накопичуються речовини з новими функціональними групами, на що вказує монотонне підвищення коефіцієнта заломлення із збільшенням кратності екстрагування. В той же час динамічні в'язкості масел не змінюються, це свідчить про те, що при екстракції в забарвлених оліях не з'являються речовини полімерної природи.

Характеристика фракційного і жирнокислотного складів вітамінізованих забарвлених олій наведено у табл. 3.61; 3.62.

З аналізу даних табл. 3.62 витікає, що ВЗО містять більше вільних жирних кислот, чим початкові олії. Це корелює з вищим кислотним числом ВЗО (табл. 3.58). В той же час, у фракційному складі ВЗО значно зростає частка неідентифікованої фракції. Ймовірно, це слідство накопичення пігментів криля, що переходять з біологічної рідини під час екстракції. Цей висновок узгоджується з даними про накопичення у ВЗО речовин, що характеризуються високими показниками йодного числа і необмилюваних речовин [119].

На кількісний склад фракції істотний вплив робить природа олії. Дані по вивченню жирнокислотного складу олій наведено у табл. 3.62.

Порівнюючи жирнокислотні склади початкових і забарвлених олій (табл. 3.62), видно, що у ВЗО з'являються високонепредільні жирні

кислоти С 20:5 і С 22:6, внаслідок чого, вміст мононенасичених і насичених жирних кислот в початкових оліях вище, ніж в забарвлених оліях на їх основі.

Таблиця 3.61

Фракційний склад початкових і забарвлених олій, %

Фракції ліпідів	Олії				
	Соняшникова		Сосва		Вазелінова
	початкова	ВЗО	початкова	ВЗО	ВЗО
1. Фосфоліпіди	1,66	1,76	3,80	4,15	1,4
2. Холестерин	1,60	1,50	1,05	0,95	-
3. Дігліцериди	4,24	4,29	1,25	1,27	0,98
4. Вільні жирні	1,95	2,33	2,80	4,40	7,20
кислоти	0,10	1,47	0,80	2,30	6,30
5.	89,20	87,90	83,80	80,70	76,62
Неідентифікована фракція	1,20	0,75	6,50	6,50	7,50
6. Тригліцериди					
7. Вуглеводні, прочі ліпіди					
РАЗОМ:	100	100	100	100	100

Ліпіди криля, як відомо, також містять велику кількість кислот С 22:5 і С 22:6 [70]. Проте, в цілому жирнокислотний склад ВЗО ближче до початкових олій, чим до ліпідів криля. Так, у ВЗО, одержаних на соняшниковій і соєвій оліях, домінуючими жирними кислотами є олеїнова і лінолева, що характерне для початкових олій.

Таблиця 3.62

Жирнокислотний склад початкових і забарвлених олій, %

Склад жирних кислот	Індекс	Олії			
		Соняшникова		Соева	
		початкова	ВЗО	початкова	ВЗО
Лауринова	C/12:0/	0,5	сл.	-	-
Тридецилова	C/13:0/	0,5	0,04	-	-
Миристинова	C/14:0/	0,12	0,14	0,30	0,30
Пентадецилова	C/15:0/	0,01	0,01	-	-
Пальмитинова	C/16:0/	6,50	6,49	8,90	8,74
Стеаринова	C/18:0/	2,36	2,31	3,56	3,47
Арахінова	C/20:0/	-	-	0,10	0,09
Бегенова	C/22:0/	-	-	0,42	0,40
<i>Сума насичених жирних кислот</i>		<i>9,09</i>	<i>8,99</i>	<i>13,28</i>	<i>13,00</i>
Мірістолеїнова	C/14:1/	0,29	0,31	-	-
Пальмітолеїнова	C/16:1/	1,25	1,14	-	-
Олеїнова	C/18:1/	23,75	23,4	21,10	20,89
Гадолеїнова	C/20:1/	-	9	0,36	0,34
<i>Сума мононенасичених жирних кислот</i>		<i>25,30</i>	<i>24,94</i>	<i>21,46</i>	<i>21,23</i>
Лінолева	C/18:2/	63,22	63,1	60,05	59,80
Ліноленова	C/18:3/	1,14	3	3,00	3,22
Елеостеринова	C/18:4/	1,25	1,14	2,21	2,28
Ейкозапентаєнова	C/20:5/	-	1,45	-	0,27
Докозогексаєнова	C/22:6/	-	0,20	-	0,20
<i>Сума поліненасичених жирних кислот</i>		<i>65,62</i>	<i>66,07</i>	<i>65,26</i>	<i>65,77</i>

Відомо, що до складу ліпідів криля входять вітаміни А, Е, Д, каротиноїди, серед яких домінує астаксантин, який додає крилю оранжево-червоне забарвлення [120].

Для з'ясування природи речовин, що переходять з біологічної рідини криля в рослинну олію, нами вивчені спектри поглинання ВЗО.

Результати спектрофотометрії ВЗО на основі соняшникової олії в ультрафіолетовій області приведені на рис. 3.22.

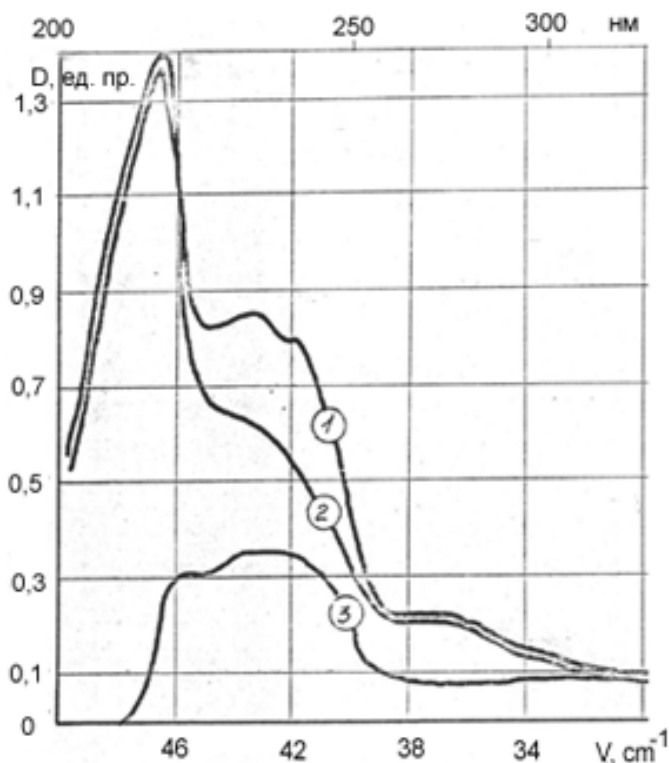


Рис. 3.22 - Спектри поглинання олій в ультрафіолетовій області:

- 1 - вітамінізована забарвлена олія (проти повітря);
- 2 - початкова соняшникова олія (проти повітря);
- 3 - вітамінізована забарвлена олія (проти початкової олії)

Крива 2 показує поглинання чистої соняшникової олії проти повітря. Максимум поглинання при 215 нм характеризує II-II перехід в ізольованих подвійних зв'язках. Це найінтенсивніша смуга, оскільки в рослинній соняшниковій олії ліолева і ліноленова, ненасичені жирні кислоти з подвійними зв'язками є домінуючими. Другий максимум що доводиться на 227-230 нм, не менш інтенсивний – це II-II перехід в

кон'югованих подвійних хромофорах [121; 122]. Крива 1 – це спектр ВЗО проти повітря. Видно, що перший максимум співпадає з таким же максимумом самої соняшникової олії, оскільки великий надлишок олії робить цю смугу домінуючою.

При 227...230 нм у ВЗО поглинання набагато сильніше і спостерігається вже не вигин смуги, як у чистої соняшникової олії, а чіткий максимум поглинання. Ця відмінність поза сумнівом пояснюється поглинанням циклічних ліпідів криля – каротиноїдів і вітаміну А. Підтвердженням цьому може служити ультрафіолетовий спектр атаксантину, що має велику кон'юговану полієнову систему і що має сильне поглинання у області 230 нм. Такий висновок підтверджується також кривій 3 на рис. 3.22. В цьому випадку компенсується поглинання самої олії, внаслідок чого виявлена відмінність від спектрів у області 220...240 нм. Максимум поглинання розмитий, це означає, що окрім атаксантину в близькій області поглинають інші з'єднання ліпідів криля, наприклад, вітамін А з циклічною дієнковою системою.

Дослідження ВЗО на соняшниковій олії у видимій частині спектру представлені на рис. 3.23. Аналіз кривої підтверджує, що у видимій частині спектру початкова рослинна олія не має максимумів поглинання (крива 1).

Порівнюючи криві 1 і 2 можна укласти, що інтенсивна смуга з максимумом 495 нм належить виключно ліпідам криля, а саме – пігменту атаксантину.

Подальші дослідження (рис. 3.23) показали, що інтенсивність смуги 495 нм залежить від вмісту жиророзчинних компонентів криля у ВЗО. Це дало можливість провести їх кількісне вимірювання, а також контролювати процес екстракції. По одержаних точках розбавлення чистих ліпідів криля в соняшниковій олії були побудовані графіки для визначення кількості каротиноїдів криля, перехідних у ВЗО.

Дослідження ВЗО нами проводилися також з допомогою ІЧ - спектроскопії. Одержані ІЧ – спектри ВЗО, його необмилуваної частини, а також ліпідів криля, що екстрагуються вазеліновим маслом. Відомо, що вазелінове масло - один з найпоширеніших розчинників для ІЧ-спектроскопії, не придатний тільки в областях $700...750\text{ см}^{-1}$, $1350...1500\text{ см}^{-1}$ і $2800...3000\text{ см}^{-1}$, де інтенсивно поглинають зв'язки С-Н в метиленових і метильних групах вуглеводнів. Тому смуги поглинання в перерахованих областях не можуть розглядатися [123; 124].

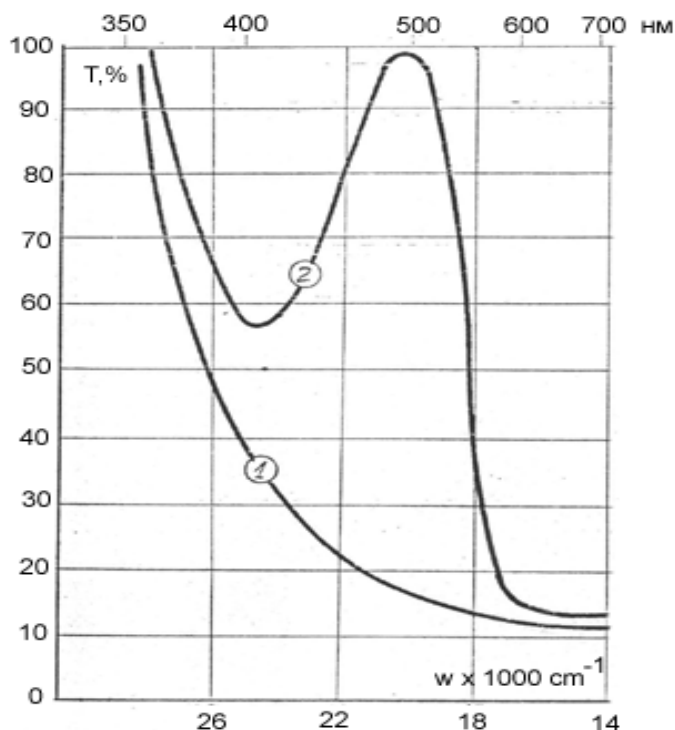


Рис. 3.23 - Спектри поглинання олій у видимій області:

1 - соняшникова олія (проти повітря);

2 - забарвлена соняшникова олія (проти повітря)

Заміна соняшникової олії вазеліною для отримання ВЗО дозволила одержати ІЧ-спектр екстрактів криля, не спотворених ІЧ-поглинанням соняшникової олії.

На рис. 3.25 представлений ІЧ-спектр забарвленого вазелінового масла. Він має ряд смуг поглинання, що відповідають екстрагованим ліпідам криля. З ІЧ-спектру (рис. 3.25) виходить, що превалює поглинання тригліцеридов криля, а смуги інших ліпідів криля виявляються тільки в областях, де вони не перекриті поглинанням тригліцеридів (табл. 3.63).

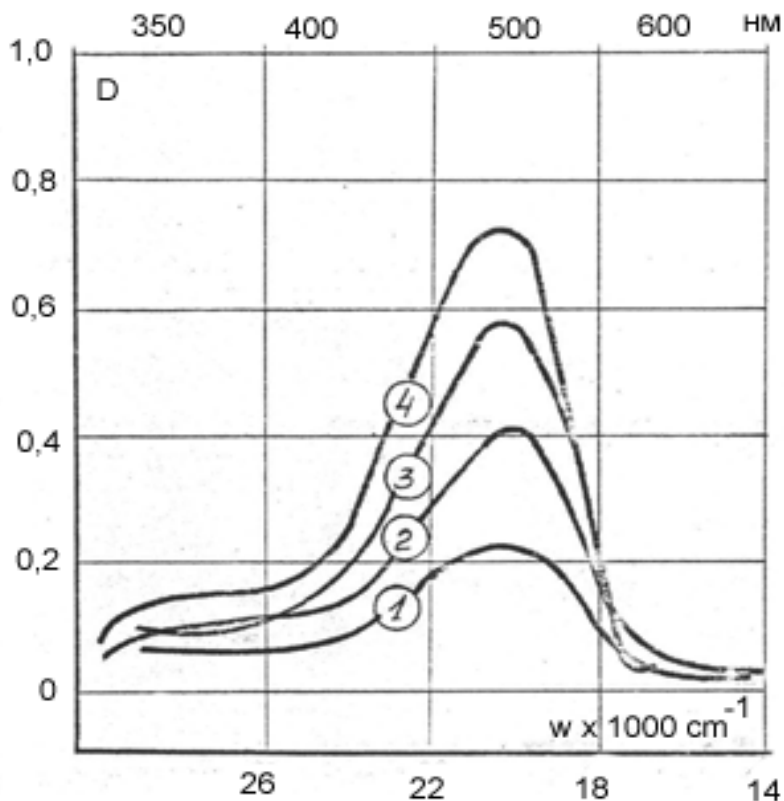


Рисунок 3.24 - Залежність оптичної щільності (D) від концентрації каротиноїдів в забарвлених оліях (мг/100г): 1-5,83; 2-9,59; 3-13,53; 4-17,10

У необмилюваній фракції ВЗО на соняшниковій олії, окрім ситостерину і токоферолу, перехідних з самої олії, містяться і необмилювані ліпіди власне криля: каротиноїди, вітаміни А, Е, Д, в ІЧ-спектрах практично немає відмінностей в обох необмилюваних фракціях, обидві криві майже повністю співпадають по всіх областях спектру, оскільки концентрація олії значно більше, чим ліпідів криля. В той же час повнота обмилення не викликає сумніву, оскільки смуга жирів 1746 cm^{-1} відповідна валентним коливанням $\text{C}=\text{O}$, не виявляється в обох кривих. Віднесення смуг представлені табл. 3.64.

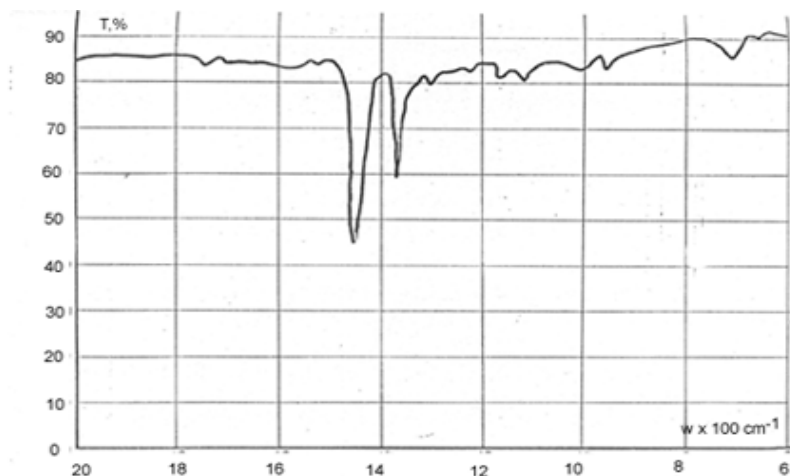


Рисунок 3.25 - ІЧ-спектр вазелінового забарвленого масла

Таблиця 3.63

Віднесення смуг в спектрі забарвленого вазелінового масла

Хвилеве число, cm^{-1}	Віднесення смуг
956	Деформаційні коливання С-Н в транс зв'язку -CH=CH-
1120	Валентні коливання С-О в складноєфірному зв'язку тригліцеридів
1306	Деформаційні коливання О-Н спиртної групи (вітаміни Д, А, токоферол)
1710	Валентні коливання групи С=О кетону (астацин)
1746	Валентні коливання групи С=О тригліцеридов

На рис. 3.26; 3.27 показані ІЧ-спектри необмилюваних речовин, одержаних з соняшникової олії і ВЗО на її основі. За літературними даними необмилюваними ліпідами соняшникової олії є ситостерини і токофероли [127].

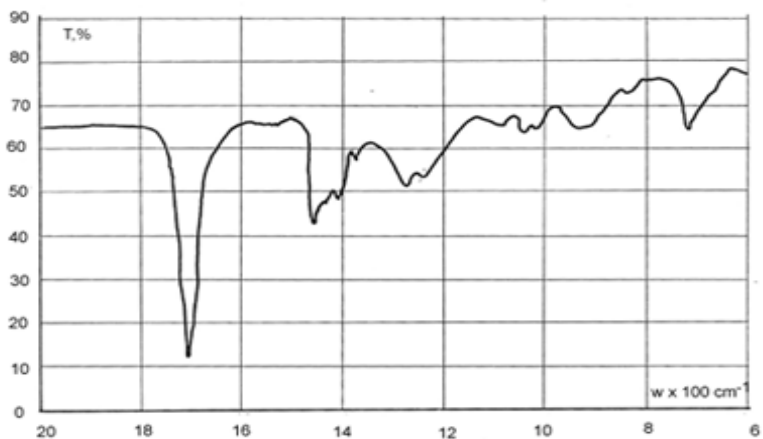


Рис. 3.26 - ІЧ - спектр необмілюваних речовин соняшникової олії

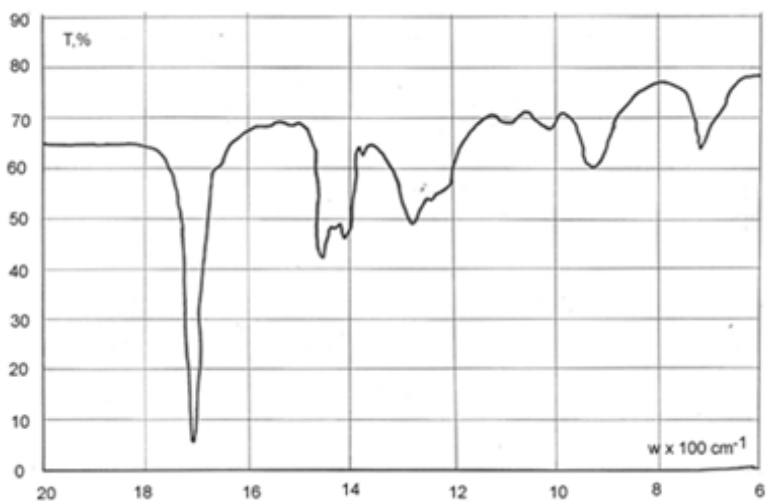


Рис. 3.27 - ІЧ - спектр необмілюваних речовин вітамінізованої забарвленої соняшникової олії

Т.3.64 - Гадане віднесення смуг в спектрах необмилюваних речовин соняшникової олії і соняшникової забарвленої олії

Необмилювана частина соняшникової олії, $\nu, \text{см}^{-1}$	Необмилювана частина забарвленої соняшникової олії, $\nu, \text{см}^{-1}$	Віднесення смуг
720	720	МАЯТНИКОВІ коливання $-(\text{CH}_2)$ - в стероїдах, токоферолі, вітамінах Д;
836	836	ДЕФОРМАЦІЙНІ С-Н в тризаміщені етиленовому зв'язку;
930	930	ДЕФОРМАЦІЙНІ С-Н в зв'язку транс; валентні С-О в групі ВІН стероїдів (ситостерин);
1010	1010	валентні С-О в групі ВІН стероїдів (аксіальний зв'язок) - вітаміни Д;
-	1048	ТЕ ж (екваторіальний зв'язок) - вітаміни Д; валентні С-О в пірановому циклі (ефір) – токоферол;
1080	1080	валентні С-О фенольного гідроксилу - токоферол;
1230	1230	ДЕФОРМАЦІЙНІ О-Н спиртів-стероїдів (ситостерин, вітамін Д);
1280	1280	ДЕФОРМАЦІЙНІ С-Н в групі CH_3 (ланцюги стероїдів, каротиноїдів, токоферола);
1380	1380	ДЕФОРМАЦІЙНІ С-Н в цис-зв'язку $-\text{CH}=\text{CH}-$ Валентні $\text{C}=\text{C}$ (стероїди, каротиноїди);
1410	1460	ДЕФОРМАЦІЙНІ С-Н в групах CH_3 і ножичні коливання груп CH_2 (ланцюги стероїдів, каротиноїдів, вітамінів А, Д, токоферола);
1430	1430	
1460	1460	
1550	1550	Скелетні коливання бензолового кільця (токоферол);
1660	1660	Валентні $\text{C}=\text{C}$ ізольованому подвійному зв'язку (у стероїдах-ситостерин, вітаміні Д);
1710	1710	Валентні коливання $\text{C}=\text{O}$ кетону;
2858	2858	Валентні С-Н в групах CH_2 ланцюгів стероїдів, токоферолам;
2926	2926	Валентні С-Н в групах CH_2 ланцюгів стероїдів, токоферола;
2960	2960	Валентні С-Н в групах CH_3 (стероїди каротиноїди, токоферол);
3010	3010	Валентні С-Н в цис-зв'язку $-\text{CH}=\text{CH}-$ (стероїди, каротиноїди)

Технологічні властивості забарвлених олій багато в чому визначаються їх органолептичними показниками (табл. 3.65).

Таблиця 3.65

Залежність органолептичних показників і відсотку жирів у забарвленій соняшниковій олії від кількості екстракцій

Кількість екстракцій	Органолептичні показники			% жиру
	Прозорість	Смак і запах	Колір	
0	Прозоре без осаду	Без запаху і Смаку	Світло-жовтий	99,9±0,1
1	Злегка каламутне без осаду	Без запаху і Смаку	Червоний	99,6
2	Каламутне без осаду	Без запаху і смаку	Червоний	99,4
3	Каламутне без осаду	Без запаху і смаку	Темно-червоний	99,1
4	Сильно каламутне без осаду	Без запаху і смаку	Бордовий	98,8
5	Сильно каламутне без осаду	Без запаху, слабкий креветочний присмак	Темно-бордовий	98,5

З даних таблиці виходить, що при збільшенні кількості екстракцій зростає інтенсивність забарвлення олії з одночасним її помутнінням і підвищенням кількості домішок. При цьому вміст жиру з ВЗО знижується.

Зменшення вмісту жиру у складі ВЗО пояснюється збільшенням в ньому білок-ліпідного комплексу і води, які не вдається відокремити при центрифугуванні. Цей висновок підтверджується даними табл. 3.55.

Встановлено, що під час зберігання ВЗО розділяються на жирову і водну фази, проте, унаслідок стійкості колоїдної системи, повного розділення фаз не відбувається.

Дані про зміну органолептичних і мікробіологічних показників ВЗО під час зберігання приведені табл. 3.66.

Наявність у складі ВЗО білок-ліпідного комплексу, а також водорозчинних компонентів криля, що містять протеолітичні ферменти, приводить, як видно з даних таблиці, до погіршення органолептичних показників.

Таблиця 3.66

**Динаміка смаку, запаху і мікробного числа ВЗО
при температурі зберігання 2⁰С**

Термін зберігання, доба	Смак і запах	Консистенція	Мікробне число КОЕ/г
0	Без смаку і Запаху	Однорідна	$2,1 \times 10^3$
5	Різкий запах сірководня, сторонній присмак	Неоднорідна двофазна система	$2,5 \times 10^4$
10	Різкий запах і сторонній присмак посилюється	Неоднорідна двофазна система	$6,4 \times 10^6$

3.6.5 Режими пастеризації вітамінізованих забарвлених олій і зміна їх властивостей під час зберігання

3 метою збільшення терміну зберігання вітамінізованих забарвлених олій нами здійснювалася на першому етапі фільтрація ВЗО через мінеральні фільтри, внаслідок чого з ВЗО віддалялася практично вся волога, а на другому етапі пастеризація олії.

Мікробіологічні дослідження показали, що у ВЗО при виборі тест-культури режимів пастеризації необхідно орієнтуватися на бактерії роду *Citrobacter*.

При виборі температурних режимів пастеризації ВЗО нами визначався вплив температур: 100, 95, 85, 80, 75 °С на зміну його вітамінного складу. Було встановлено, що температури вище 80 °С руйнували жиророзчинні вітаміни і особливо каротиноїди. Температури нижче 80 °С практично не впливали на збереження жиророзчинних вітамінів. Тому верхня межа температури пастеризації ВЗО був вибраний 80 °С.

Для встановлення норм летальності в забарвлених оліях нами досліджувалися криві виживаності бактерій роду *Citrobacter*, з яких можна було визначити константи термоустойчивості D і z при температурах 80⁰ С і 75⁰ С. Графічним способом були визначені D_{80°С}=0,674 і D_{75°С}=0,856 для бактерій роду *Citrobacter*.

На підставі цих даних визначена необхідна летальність по збудникам *Citrobacter* як: Ат= 5,5D [111].

$$Ат^{80}=5,50,674=3,707 \approx 3,8 \text{ умовних хвилин}$$

$$Ат^{75}=5,50,856=4,708 \approx 4,8 \text{ умовних хвилин.}$$

За одержаними даними побудували криву летального часу для бактерій роду *Citrobacter*. З одержаних даних була встановлена друга константа термоустойчивості z , яка складає $14,7^{\circ}\text{C}$ або заокруглено 15°C .

Таким чином, необхідну летальність для ВЗО можна записати як: $A_{80}^{15} = 3,8$ умовних хвилин.

Для розрахунку фактичної летальності були проведені теплофізичні дослідження процесу пастеризації ВЗО за формулою

$$\frac{15-15-20}{80}$$

Дані цих досліджень приведені табл. 3.67.

Таблиця 3.67

Прогрівасємось автоклава і банок з ВЗО

Час від початку пастеризації, хв	Температура автоклава, $^{\circ}\text{C}$	Температура ВЗО, $^{\circ}\text{C}$	Перевідний коефіцієнт
5	48,0	38,5	-
10	65,5	50,0	-
15	80,0	59,0	-
20	80,0	65,5	0,1085
25	80,0	69,0	0,1850
30	80,0	73,5	0,3695
35	83,0	67,0	0,1360
40	48,5	58,0	-
45	33,0	47,5	-
50	26,0	37,0	-

З даних таблиці видно, що із-за термічної інерції в консервованому ВЗО знищення мікроорганізмів починалося практично тільки через 20 хвилин від початку пастеризації.

Після закінчення циклу пастеризації на 40 хвилині температура в центрі банки володіла летальністю. Тому результат виміру при 67°C також враховувався при підсумовуванні перевідних коефіцієнтів.

Звідси фактична летальність даного режиму пастеризації розраховується по формулі:

$$A = K_A d \tau \tau_h (K_{A1} + K_{A2} + \dots + K_{An})$$

де K_A - перевідні коефіцієнти, що приводять летальні дії T_d до летальності при пастеризації (80°C); розраховуються за формулою

$$K_A = 80 - T_d / z$$

де z - константа термостійкості, що характеризує зміну температури при десятиразовому скороченні D [111].

Для даного режиму:

$A\phi = 5 \times 0,799 = 3,995$ або заокруглено 4 умовних хвилини.

Порівнюючи набутого значення фактичного стерилізуючого ефекту зі встановленою раніше нормою летальності, видно, що даний режим пастеризації відповідає нерівності $A\phi > A_t$. Запас стерилізуючого ефекту для вибраної формули: 15-15-20/80 пастеризації ВЗО складає 0,2 умовні хвилини. Надалі зміну властивостей пастеризованої ВЗО досліджували в процесі зберігання. Зміни органолептичних показників і мікробного числа ВЗО представлені табл. 3.68.

Таблиця 3.68

Зміна смаку, запаху і мікробного числа пастеризованої ВЗО під час зберігання

Термін зберігання	Смак і запах	Патогенні і умовно-патогенні бактерії, в 1г	Мікробне число, кількість мікробів / г
0	Без запаху і смаку	0	90,5
10	те ж	те ж	85,4
20	те ж	те ж	100,3
30	те ж	те ж	110,6
40	те ж	те ж	105,2
60	те ж	те ж	117,8
80	те ж	те ж	112,4
100	те ж	те ж	108,7
120	те ж	те ж	120,2
140	те ж	те ж	124,5
160	те ж	те ж	120,7

З таблиці 3.68 видно, що пастеризація ВЗО дозволяє стабілізувати органолептичні властивості за рахунок придушення життєдіяльності мікроорганізмів і ферментів, і вітамінізовані забарвлені олії за органолептичними показниками і мікробному числу можуть зберігатися не менше чотирьох місяців.

Організація виробництва багатьох харчових продуктів, у тому числі і майонезів, передбачає зберігання початкових компонентів [107]. Тому доцільно знати динаміку основних показників вітамінізованих забарвлених олій в процесі зберігання. У таблицях 3.69 і 3.70 приведені дані зміни хімічних показників ВЗО в процесі зберігання за температури $10 \pm 2^\circ\text{C}$.

Таблиця 3.69

Динаміка хімічних показників соєвої олії и ВЗО на її основі в процесі зберігання

Термін зберігання, дів	Соева олія			Вітамінізована соєва забарвлена олія		
	Кислотне число, мг КОН/г	Перекисне число, % йода	Тіобарбітурове число, 530 нм	Кислотне число, мг КОН/г	Перекисне число, % йода	Тіобарбітурове число, 530 нм
0	1,56	0,035	0,12	2,08	0,025	0,14
15	1,60	0,039	0,15	2,09	0,023	0,09
30	1,63	0,045	0,04	2,10	0,026	0,04
45	1,65	0,066	0,07	2,12	0,027	0,11
60	1,69	0,074	0,06	2,13	0,029	0,06
75	1,73	0,081	0,05	2,15	0,030	0,04
90	1,82	0,087	0,03	2,30	0,032	0,02
105	1,98	0,097	0,06	2,35	0,040	0,06
120	2,15	0,115	0,08	2,47	0,052	0,07

Таблиця 3.70

Динаміка хімічних показників соняшникової олії та ВЗО на його основі в процесі зберігання

Термін зберігання, доба	Соняшникова олія			Вітамінізована соняшникова забарвлена олія		
	Кислотне число, мг КОН/г	Перекисне число, % йоду	Тіобарбітурове число, 530 нм	Кислотне число, мг КОН/г	Перекисне число, % йоду	Тіобарбітурове число, 530 нм
0	0,97	0,020	0,17	1,20	0,016	0,19
15	1,25	0,023	0,23	1,22	0,013	0,24
30	1,34	0,037	0,36	1,28	0,015	0,28
45	1,39	0,063	0,27	1,31	0,019	0,44
60	1,47	0,085	0,41	1,37	0,021	0,47
75	1,68	0,105	0,52	1,40	0,025	0,41
90	1,85	0,125	0,40	1,43	0,028	0,33
105	1,94	0,165	0,32	1,52	0,059	0,27
120	2,05	0,184	0,21	1,59	0,073	0,19

З приведених даних видно, що в початкових оліях під час зберігання спостерігалися процеси гідролізу і автоокислення, що супроводжуються утворенням первинних і вторинних продуктів окислення. Так, за чотири місяці зберігання соєвої олії і ВЗО на її основі кислотне число збільшилося відповідно в 1,4 і 1,2 разу, а для соняшникової олії і ВЗО на її основі збільшення відповідно склали 1,1 і 1,3 разу. Це, ймовірно, пояснюється тим, що токоферолі, яких значно більше у ВЗО, утворюють комплекси з вільними жирними кислотами і знижують швидкість гідролізу жиру [129]. За чотири місяці зберігання перекисне число в соєвій олії і ВЗО на її основі збільшилося відповідно в 3,3 і 2,1 разу, а для соняшникової олії і ВЗО на її основі збільшення відповідно склало 9,2 і 4,6 разу. Очевидно, антиоксиданти, що входять до складу ВЗО, беруть участь в обриві ланцюгових реакцій, внаслідок чого знижується швидкість накопичення перекисів [130]. Зміна тіобарбітурового числа в процесі зберігання не має чіткої закономірності. Проте різкому збільшенню перекисного числа на 60...75 доби зберігання олій відповідало зниження тіобарбітурового числа. Це, очевидно, пояснюється превалюванням в цей період первинних продуктів окислення над вторинними. На підставі динаміки хімічних показників можна стверджувати, що ВЗО здатне гальмувати окислювальні і гідролітичні процеси в рослинних оліях.

Відомо, що разом із змінами хімічних показників під час зберігання відбуваються зміни і їх фізичних властивостей [131]. Дані про зміну динамічної в'язкості і коефіцієнта заломлення соняшникової і соєвої забарвлених олій наведено у табл. 3.71.

Таблиця 3.71

Зміна фізичних показників ВЗО

Термін зберігання, доба	Соняшникова олія				Сосва олія			
	початкова		ВЗО		початкова		ВЗО	
	В'яз-кість, Па•с	Коеф. заломлення	В'яз-кість, Па•с	Коеф. заломлення	В'яз-кість, Па•с	Коеф. заломлення	В'яз-кість, Па•с	Коеф. заломлення
0	5,87	1,4748	5,87	1,4751	5,47	1,4726	5,47	1,4728
30	5,89	1,4751	5,89	1,4752	5,49	1,4729	5,49	1,4730
60	5,91	1,4754	5,91	1,4754	5,51	1,4731	5,51	1,4732
90	5,93	1,4755	5,93	1,4756	5,33	1,4732	5,53	1,4733
120	5,95	1,4757	5,95	1,4757	5,55	1,4735	5,55	1,4735

З даних таблиці виходить, що характер зміни показників, що досліджуються, в початковій і забарвленій оліях практично ідентичний. Це свідчить про те, що у ВЗО відбуваються ті ж процеси, що і в початкових

оліях. Процес зберігання олій супроводжується незначним збільшенням динамічної в'язкості і коефіцієнта заломлення. Можна припустити, що зміна фізичних показників пов'язана із зменшенням неорганічності жирних кислот і одночасною створенням жирних речовин з новими функціональними групами, що мають вищу в'язкість.

Зміни жирнокислотного складу наведено на прикладі соняшникової олії і ВЗО на її основі (табл. 3.72; 3.73).

Таблиця 3.72

Зміна жирнокислотного складу ВЗО на соняшниковій олії під час зберігання, %

Склад	Індекс	Тривалість зберігання, доба				
		0	30	60	90	120
Лауринова	C/12:0/	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.
Трідецилова	C/13:0/	0,04	0,05	0,1	0,2	0,2
Міристинова	C/14:0/	0,14	0,23	0,05	0,1	0,15
Пентадецилова	C/15:0/	0,01	0,03	0,08	0,01	0,01
Пальмітинова	C/16:0/	6,49	6,68	6,74	6,84	7,0
Стеаринова	C/18:0/	2,31	3,20	4,00	4,77	4,78
<i>Сума насичених жирних кислот</i>		8,99	10,19	11,01	11,92	12,14
Мірістолеїнова	C/14:1/	0,31	0,31	0,30	0,30	0,28
Пальмітолеїнова	C/16:1/	1,14	1,08	1,05	1,00	0,95
Олеїнова	C/18:1/	23,49	23,71	24,50	24,80	25,14
<i>Сума мононенасичених жирних кислот</i>		24,94	25,10	25,85	26,14	26,37
Лінолева	C/18:2/	63,13	62,85	61,93	61,18	59,94
Ліноленова	C/18:3/	1,14	0,58	0,31	0,20	0,12
Елеостеринова	C/18:4/	1,45	1,03	0,75	0,51	0,25
Ейкозапентаєнова	C/20:5/	0,20	0,15	0,05	сл.	сл.
Докозогексаєнова	C/22:6/	0,15	0,10	0,10	0,05	сл.
<i>Сума поліненасичених жирних кислот</i>		66,07	64,49	63,14	61,94	60,31

Таблиця 3.73

**Зміна жирнокислотного складу соняшникової олії
під час зберігання %**

Склад	Індекс	Тривалість зберігання, доба				
		0	30	60	90	120
Лауринова	C/12:0/	0,05	0,10	0,13	0,15	0,15
Тридецилова	C/13:0/	0,05	0,08	0,15	0,17	0,18
Миристинова	C/14:0/	0,12	0,15	0,20	0,22	0,22
Пентадецилова	C/15:0/	0,01	0,02	0,03	0,05	0,06
Пальмитинова	C/16:0/	6,5	7,2	7,8	8,0	8,8
Стеаринова	C/18:0/	2,36	2,57	3,04	3,42	3,58
<i>Сума насичених жирних кислот</i>		9,09	10,12	11,35	12,01	12,99
Мірістолейнова	C/14:1/	0,29	0,29	0,30	0,30	0,30
Пальмітолейнова	C/16:1/	1,25	1,22	1,20	1,18	1,17
Олейнова	C/18:1/	23,76	24,17	24,40	25,42	25,51
<i>Сума мононенасичених жирних кислот</i>		24,30	25,68	25,90	25,90	26,98
Лінолева	C/18:2/	63,2	63,14	62,00	60,53	59,78
Ліноленова	C/18:3/	1,14	0,55	0,32	0,20	0,10
Елеостеринова	C/18:4/	1,25	0,51	0,43	0,36	0,15
<i>Сума поліненасичених жирних Кислот</i>		65,62	64,20	62,75	61,09	60,03

З даних таблиць виходить, що динаміка зміни жирнокислотного складу забарвленої і початкової олій практично ідентична, що указує на однакову спрямованість процесів, що відбуваються під час зберігання олій. Зміни фракційного складу соняшникової і соєвої олій і ВЗО на їх основі представлені табл. 3.74; 3.75.

З даних таблиць виходить, що в процесі зберігання спостерігається зниження вмісту фосфоліпідів, тригліцеридів і неідентифікованої фракції з одночасним зростанням частки решти фракцій. Збільшення частки вільних жирних кислот і диґліцеридів в обох оліях під час зберігання свідчить про протікаючі в них процеси гідролізу, що корелює з даними табл. 3.69, 3.70 про зростання кислотного числа. Інтенсивність цього процесу дещо вища в початкових оліях і нижче в

забарвлених. Так, за чотири місяці зберігання в соняшниковій олії кількість вільних жирних кислот збільшилася на 2,1, а у ВЗО на його основі – на 1,1 %; у соєвій олії збільшення склало 2,1, тоді як у ВЗО на його основі всього 0,8 %.

Таблиця 3.74

**Динаміка фракційного складу соняшникової олії і
ВЗО на її основі під час зберігання %**

Фракції ліпідів	Тривалість зберігання, доба			
	0	30	90	120
Фосфоліпіди	1,7/ 1,8	1,7/ 1,6	1,4/ 1,3	1,2/1,1
Холестерин	1,6/1,5	1,4/1,4	1,3/1,2	1,1/1,0
Дигліцериди	4,3/4,3	4,9/ 4,9	5,6/5,9	6,0/6,6
Вільні жирні кислоти	2,0/2,3	3,0/2,6	3,9/3,0	4,1/3,4
Неідентифікована фракція	0,1/1,5	0,1/1,2	сл./ 1,1	сл./0,9
Тригліцериди	89,1/87,9	87,4/87,3	85,2/85,7	84,4/84,4
Вуглеводні і інші ліпіди	1,2/0,8	2,0/1,3	2,7/2,0	3,4/2,7

Примітка: у чисельнику дані для соняшникової олії, в знаменнику дані для ВЗО на соняшниковій олії

Таблиця 3.75

**Динаміка фракційного складу соєвої олії і ВЗО на її основі під час
зберігання, %**

Фракції ліпідів	Тривалість зберігання, доба			
	0	30	90	120
Фосфоліпіди	3,8/ 4,2	3,5/ 3,8	3,2/3,6	2,9/3,0
Холестерин	1,1/0,9	0,9/0,8	0,7/0,6	0,5/0,4
Дигліцериди	1,3/1,3	1,8/ 1,6	2,7/2,0	4,3/4,3
Вільні жирні кислоти	2,8/4,4	3,4/4,8	4,4/5,0	4,9/5,2
Неідентифікована фракція	0,8/2,3	0,5/2,1	0,3/ 1,1	0,1/0,9
Тригліцериди	83,8/80,7	82,6/79,73	80,5/79,0	78,2/77,2
Вуглеводні і інші ліпіди	6,5/6,2	7,4/7,1	8,2/7,8	9,1/8,8

Примітка: у чисельнику дані для соєвої олії, в знаменнику дані для ВЗО на основі соєвої олії

Нижчі темпи накопичення вільних жирних кислот у ВЗО в порівнянні з початковими оліями під час зберігання, мабуть, є слідством здатності ВЗО інгібувати гідролітичні процеси. В процесі зберігання олій

відбувається зниження вмісту фосфоліпідів, що, очевидно, пов'язано з їх роллю синергістів антиоксидантів, що руйнуються в процесі зберігання [132]. На підставі приведених даних по жирнокислотному і фракційному складах соняшникової, соєвої олій і ВЗО на їх основі видно, що забарвлені олії менш схильні до гідролізу і окисленню в процесі зберігання, чим початкові. Проведені нами дослідження дозволили встановити, що вітамінізована забарвлена олія по суті є концентратом жиророзчинних вітамінів. Відоме [132], що вітаміни в процесі зберігання володіють різною стійкістю до окислювальних змін, тому важливо було вивчити вплив тривалості зберігання на їх збереження. Динаміка жиророзчинних вітамінів і каротиноїдів в процесі зберігання приведена табл. 3.76; 3.77 і проілюстрована на рис. 3.28.

Таблиця 3.76

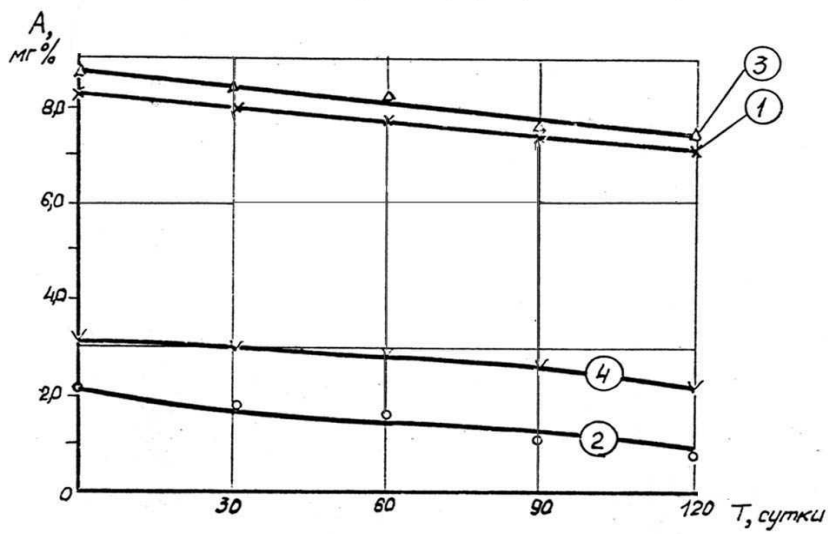
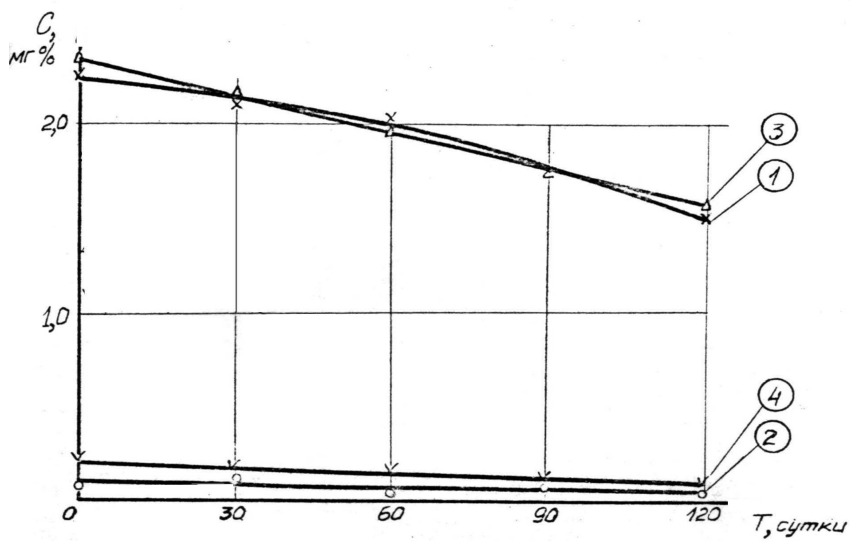
Зміна вмісту вітамінів А, Е і каротиноїдів в соняшниковій олії і ВЗО на її основі під час зберігання, мг/100 г

Термін зберігання, доба	Вітамін А		Вітамін Е		Каротиноїди	
	ВЗО (А ₁)	Початкова (А ₂)	ВЗО (Е ₁)	Початкова (Е ₂)	ВЗО (С ₁)	Початкова (С ₂)
0	8,3	2,1	164,5	50,0	2,24	0,08
30	8,0	1,7	157,0	48,5	2,10	0,08
60	7,8	1,6	148,2	42,2	2,02	0,06
90	7,5	1,1	132,8	34,6	1,85	0,005
120	7,1	0,8	111,7	30,1	1,50	0,004

Таблиця 3.77

Зміна вмісту вітамінів А,Е і каротиноїдів в соєвій олії і ВЗО на її основі під час зберігання, мг/100г

Термін зберігання, доба	Вітамін А		Вітамін Е		Каротиноїди	
	ВОМ (А ₃)	початкова (А ₄)	ВОМ (Е ₃)	початкова (Е ₄)	ВОМ (С ₃)	початкова (С ₄)
0	8,8	3,2	188,5	81,0	2,37	0,19
30	8,5	3,0	183,2	77,5	2,12	0,10
60	8,2	2,8	176,4	71,8	1,95	0,09
90	7,8	2,6	169,3	62,9	1,84	0,08
120	7,6	2,2	158,4	51,1	1,64	0,06



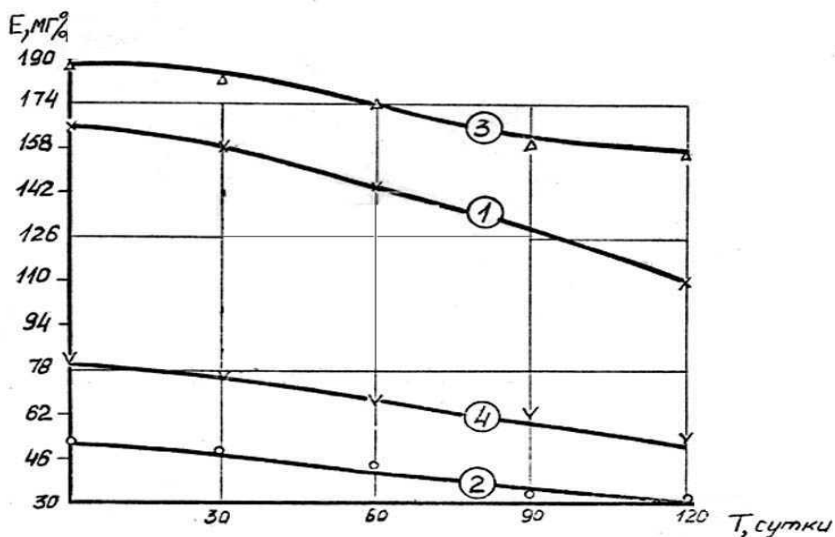


Рис. 3.28 - Зміна вмісту каротиноїдів (а), вітаміну А (б) вітаміну Е (в) в початкових і забарвлених оліях під час зберігання:

- 1 - вітамінізована забарвлена соняшникова олія;
- 2 - соняшникова олія;
- 3 - вітамінізована забарвлена соєва олія;
- 4 - соєва олія

Як випливає з даних таблиць динаміка зміни вітамінів і каротиноїдів в забарвлених оліях в процесі зберігання відрізняється від динаміки в початкових оліях. Так, вміст вітаміну А за 4 місяці зберігання в соняшниковій і соєвій оліях знизився відповідно на 62 і 43%, тоді як у ВЗО на їх основі руйнування складало відповідно 15 і 13,6%.

В процесі зберігання спостерігалось руйнування каротиноїдів. За 4 місяці зберігання в соняшниковій і соєвій оліях руйнувалось каротиноїдів відповідно 50 і 40 %, а у ВЗО на їх основі зниження складало 33 і 31 %. Така ж закономірність була відмічена і при вивченні вмісту вітаміну Е. Так, за досліджуваний період у ВЗО на основі соняшникової і соєвої олій вміст вітаміну Е знизився на 21,3 і 16 %, тоді як в початкових оліях відповідно на 41 і 37%.

Для оцінки процесів, що відбуваються, був виконаний модельний експеримент з екстракцією і подальшим зберіганням ВЗО на вазеліновому маслі (табл. 3.78).

Таблиця 3.78

**Зміна вмісту вітамінів А, Е і каротиноїдів
у ВЗО на вазеліновому маслі, мг/100г**

Термін зберігання, доба	Вітамін А	Каротиноїди	Вітамін Е
0	7,8	1,35	50,0
30	5,8	1,24	42,3
60	5,2	1,16	39,1
90	3,9	0,96	29,7

Як видно з таблиці у ВЗО на вазеліновому маслі, містилося значно менше вітаміну Е, чим у ВЗО на соняшниковій і соєвій оліях і руйнування вітаміну А, каротиноїдів було інтенсивнішим під час зберігання. Так, за 4 місяці зберігання, ВЗО на вазеліновому маслі втрачає вітаміну А – 50, вітаміну Е – 40,6, каротиноїдів – 29%.

З приведених даних можна укласти, що втрати вітамінів і каротиноїдів під час зберігання олій залежать від початкового вмісту вітаміну Е. Чим вище вміст вітаміну Е в олії, тим менше втрачається жиророзчинних вітамінів і каротиноїдів під час зберігання. Цей висновок узгоджується з даними ряду авторів про захисну роль антиоксидантів на руйнування жиророзчинних вітамінів і каротиноїдів [131; 132].

Таким чином, вітамінізовані забарвлені олії, характеризуються високим вмістом вітамінів, володіють дією, що інгібує, по відношенню до гідролітичних і окислювальних процесів, що створює передумову для застосування їх як вітамінні збагачувачі і речовини, блокуючі гідролітичні і окислювальні процеси в харчових продуктах, що містять значну кількість жирів.

Технологічна схема отримання вітамінізованих забарвлених олій

На підставі проведених досліджень виявлені чинники і визначені раціональні режими екстракції жиророзчинних компонентів біологічної рідини криля рослинними оліями (табл. 3.79).

Схема раціональної технології отримання вітамінізованої забарвленої олії з біологічної рідини криля наведена на рис. 3.30.

Вітамінізована, забарвлена соняшникова олія, одержана по технологічній схемі, приведений на рис. 3.30, характеризувалася наступними показниками (табл. 3.80).

Для вітамінізації харчових продуктів особливе значення представляють консерви, як найбільш масові продукти харчування. Проте, використання вітамінізованих забарвлених олій в консервованих продуктах, обмежується тим, що під час стерилізації консервів відбувається часткове руйнування вітамінів.

Таблиця 3.79

Чинники і раціональні режими екстракції

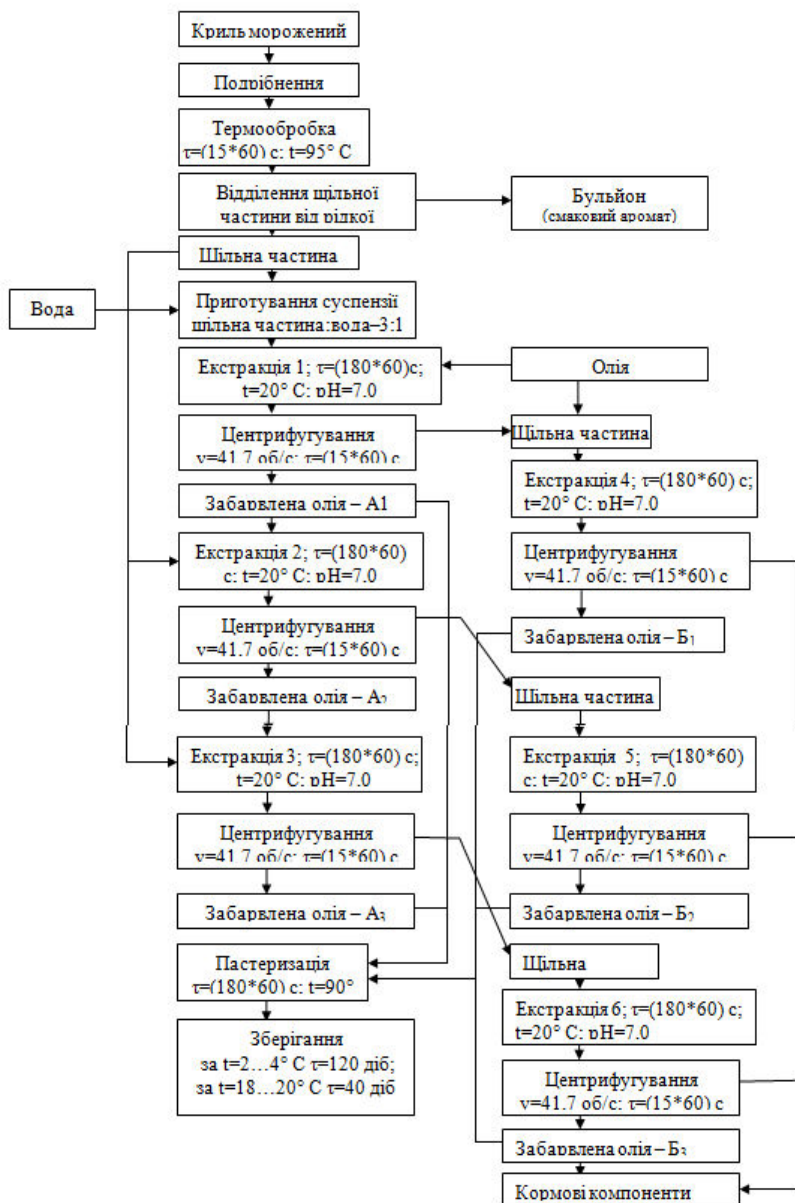
Чинник	Раціональний режим	Залежності	
		Накопичення каротиноїдів (C)	Вихід ВЗО (Z)
1. Швидкість робочого органу екстрактора (V) об/мин	$V = 250 + 1000$		$Z = f(V)$
2. Співвідношення (φ)	$\varphi = 1$	$C = f(\varphi)$	$Z = f(\varphi)$
3. рН системи	$pH = 7 + 8$	$C = f(pH)$	
4. Тривалість, (τ), с	$\tau = 5,4 \cdot 10^3$	$C = f(\tau)$	
Температура, (t), °C	$t = 20 + 30$	$C = f(t)$	
6. Кількість екстракцій (n)	$n = 3$	$C = f(n)$	$Z = f(n)$

На нашу думку широкі перспективи застосування ВЗО відкриваються під час виробництва пресервів – продуктів харчування в герметичній упаковці, що не піддаються дії високих температур [128]. Доцільно застосування ВЗО в рибних пресервах з майонезами і в рослинній олії. З цієї групи продуктів слід виділити ті, для яких введення ВЗО дозволить одночасно із збільшенням їх вітамінної цінності знизити інтенсивність окислювальних процесів в жировій частині продукту. До таких продуктів відносяться майонези, в яких жирова частина може досягати 67%, а герметизація кришками проводиться без екстаування.

Таблиця 3.80

Характеристика вітамінізованої соняшникової забарвленої олії

Показник	Соняшникова олія	
	початкова	вітамінізована
1. Вміст вітамінів, мг/100 г: А Е	2,1 50,0	8,3 164,5
2. Вміст каротиноїдів, мг/100 г	0,08	2,24
3. Йодне число, % J ₂	124,9	130,3
4. Перекисне число J ₂	0,02	0,016
5. Тиобарбітурове число при 530 нм	0,17	0,19
6. Кислотне число, міліграм КОН	0,97	1,2
7. Необмилювані речовини, %	1,34	1,91
8. Динамічна в'язкість, спс	58,7	58,7
9. Коефіцієнт заломлення, одиниць приладу	1,4748	1,4751



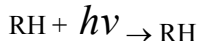
4 ЗМІНИ ЖИРІВ ПІД ЧАС ЗБЕРІГАННЯ

4.1 Загальні положення

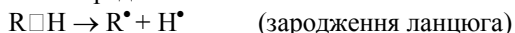
Відповідно до санітарних норм в підприємствах харчування жири повинні зберігатися нетривалий час. Проте при неправильному зберіганні в них можуть відбуватися несприятливі зміни. Основну роль при цьому грають окислювальні перетворення, що розвиваються по механізму самоокислювання. Окислення може відбуватися при низьких температурах у присутності газоподібного кисню. На світлі і при підвищенні температури процес різко прискорюється.

У основі сучасних уявлень про механізм реакцій окислення органічних сполук лежить перекисна теорія Баха-Енглера і теорія вироджено-розгалужених ланцюгових реакцій лауреата Нобелівської премії академіка М.М. Семенова [133].

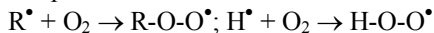
Істотну роль в початкових стадіях ланцюгових реакцій грають вільні радикали, що утворюються в жирі під впливом світла [134]. Молекула речовини (жир, жирна кислота), поглинаючи квант світла, одержує енергію $h\nu$ і переходить в збуджений стан:



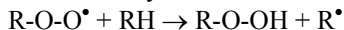
Збуджена молекула у край не міцна і звичайно негайно ж розпадається на радикали



Ці радикали дуже активні в хімічному відношенні і звичайно швидко вступають у взаємодію – відбувається рекомбінація радикалів. У присутності кисню радикали реагують з ним, утворюючи активні перекисні радикали:

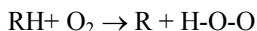


Перекисні радикали реагують з новими продовження ланцюгів молекулами речовини, що окислює, віднімаючи у них водень:



Утворюється гідроперекис і новий радикал. Бах і Енглер ще в минулому столітті вказали на те, що перекиси є первинними продуктами автоокислення і грають важливу роль в розвитку його, активуючи окислення інших молекул.

Зародження ланцюгів може відбуватися і у відсутності світла по реакції:

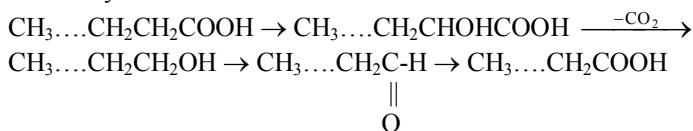


З енергетичної точки зору такий процес для системи рідкий вуглеводень-кисень є найбільш вигідним [135].

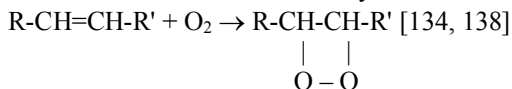
$$\begin{array}{ccccccc} 11 & 10 & 9 & 8 & & 11 & 10 & 9 & 8 \\ \text{R-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{-R}' + \text{O}_2 & \rightarrow & \text{R-CH-CH=CH-CH}_2\text{-R}' \\ & & | \\ & & \text{OOH} \end{array}$$

Реакційна здатність ненасичених сполук зростає із зростанням числа подвійних зв'язків в молекулі. Наприклад, ліолева кислота окислюється в 10...12 (за деякими джерелами - навіть в 20) разів швидше олеїною; ще швидше - в 40 разів - окислюється ліноленова кислота.

Окислювачі можуть діяти на атом вуглецю, що стоїть в α -положенні до карбоксилу. Поява кисню поблизу карбоксилу ослабляє зв'язок його з молекулою, приводить до відщеплення CO_2 і укороченню довжини ланцюга молекули:



На перших стадіях окислення практично всі перекисні продукти є гідроперексидами. На глибших стадіях і при окисленні жирів при підвищених температурах можуть утворитися і циклічні перекиси як результат приєднання кисню до подвійного зв'язку:



144

Криві показують, що в початковий період кількість кисню, що поглинув жир, еквівалентно кількості перекисів, що утворилися. Потім зростання концентрації перекисів відстає від кількості кисню, що поглинув, проходить через максимум і починається зниження їх кількості. Це означає, що в системі, що окислюється, починають грати помітну роль процеси руйнування перекисів, що приводить до утворення продуктів глибшого окислення.

Роль перекисів як первинних стабільних продуктів окислення виступає таким чином абсолютно виразно.

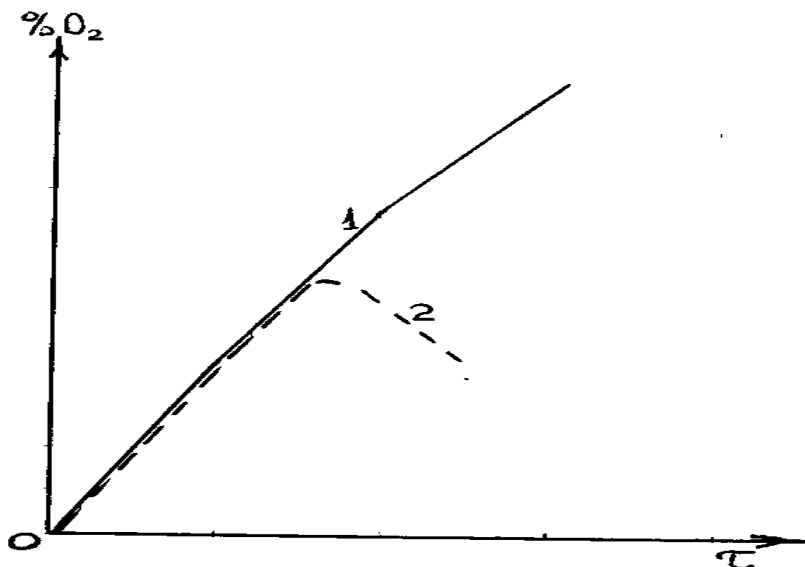
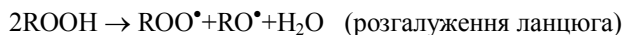
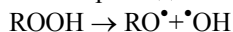


Рис. 4.1 – Схема накопичення кисню в жирах, які окислюються

1 – загальна кількість кисню, який накопичився в жирі; 2 – кількість кисню у перекисних з'єднаннях.

Гідроперекиси через малу енергію розриву зв'язку O-O (30...40 ккал) є високоактивними і нестійкими з'єднаннями. Незабаром після утворення вони починають розпадатися, з утворенням вільних радикалів:

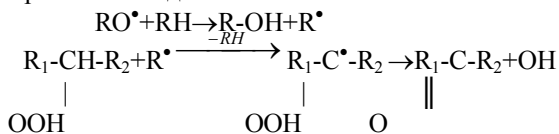


Поява в системі гідроперекисів, що окислюється, істотно впливає на картину окислення, оскільки вже при вмісті їх в кількості 10^{-6} моль/л швидкість зародження ланцюгів за рахунок радикалів, що виникають під час розпаду перекисів перевищує швидкість ініціації по реакції $\text{RH} + \text{O}_2$. У жирах же, що поступають на підприємства харчування гідроперекиси

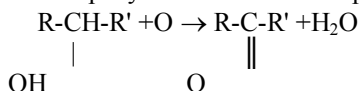
завжди присутні в більшій кількості: хімічні методи завжди показують їх наявність, а концентрації близько 10^{-6} моль/л хімічними методами не уловлюються.

Радикали вступають в різні вторинні реакції, внаслідок чого утворюються проміжні і кінцеві вторинні продукти окислення: спирти, альдегіди, кетони, епоксиди, ефіри і з'єднання із змішаними функціями – оксикислоти, кетоефіри та інші [139-148].

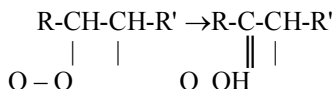
Безпосередньо з перекисів (після розпаду їх на радикали) утворюються спирти і карбонільні з'єднання:



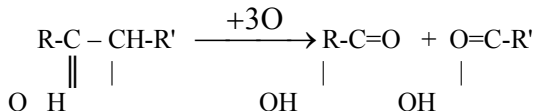
Кетони утворюються і за рахунок окислення спиртів:



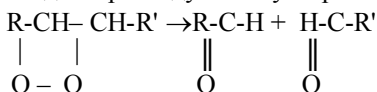
В результаті ізомеризації циклическої перекиси утворюється кето-окси-з'єднання:



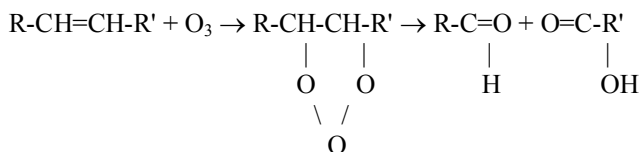
Подальше окислення кетонів призводить до утворення низькомолекулярних и дікарбонових кислот:



Циклическа перекиси під час розпаду може утворювати альдегіди:

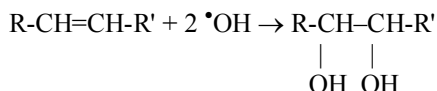
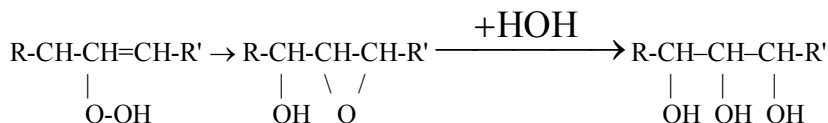
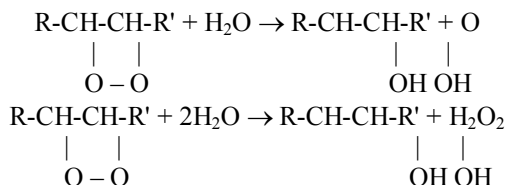


Альдегіди утворюються і під час розпаду озонидів. Під дією сонячного світла в повітрі завжди утворюється невелика кількість озону. Озон взаємодіє з неграничними жирними кислотами з утворенням озонидів, які у присутності води розщеплюються:



При подальшому окисленні альдегідів також утворюються кислоти.

В результаті розпаду перекисів можуть утворитися поліоксиз'єднання:



Результатом цих перетворень є зменшення вмісту в жирах гідропероксидів, а також поява таких вторинних продуктів самоокислення, як альдегіди (альдегідне згіркнення), кетони (кетоне згіркнення), оксикислот (осалювання). Згірклі жири стають непридатними до вживання в їжу із-за неприємного пекучого смаку і запаху. Найлегше гіркнутимуть жири, багаті ненасиченими жирними кислотами, а яловичий, баранячий і гідрогенізовані жири менш схильні до згіркнення.

При неправильному зберіганні вершкового, топленого коров'ячого масел, маргарину поверхня їх біліє, а на смак і запах ці жири стають схожими на сало.

На швидкість процесів, що відбуваються в жирах під час зберігання, впливає цілий ряд чинників:

а) хімічний склад жиру, який в свою чергу залежить від виду, сорту і якості початкової сировини, способу і режиму отримання жиру, матеріалу устаткування, в якому вилучають жир з сировини, ступеня свіжості жиру, що закладається на зберігання та ін. За інших рівних умов жир, в якому більше ненасичених кислот, окислюється швидше;

б) вміст в жирі природних антиокислювачів істотно впливає на стійкість його під час зберігання. Тому рослинні олії – більш ненасичені,

ніж тваринні жири, але багаті жиророзчинними вітамінами, що володіють антиокислювальними властивостями, — звичайно не поступаються останнім в зберіганні [149, 150];

в) вміст в жирах каталізаторів окислення, зокрема металів із змінною валентністю, помітно знижує стійкість їх до окислення під час зберігання [142, 149-151]; впливає також можливість переходу металів з тари [149] або пакувального матеріалу; так зберігання вершкового масла в пергаменті із вмістом міді 7,1 мг/кг характеризувалося декілька інтенсивнішим окисленням масла, ніж в пергаменті, що містив 5,3 мг/кг [152];

г) температура зберігання: підвищення температури, як правило, збільшує швидкість хімічних реакцій, тому кількість перекисів, що утворюються, під час окислення жирів теж зростає з підвищенням температури. З іншого боку підвищення температури, особливо до 40...45 °С і вище, різко збільшує швидкість розпаду гідроперекисів з утворенням вторинних продуктів окислення;

д) доступ повітря: оскільки зародження ланцюга окислювальних перетворень відбувається по реакції $\text{AH} + \text{O}_2$, то швидкість ініціації процесу залежить від парціального тиску кисню (від кількості кисню, що поступає в зону реакції);

е) доступ світла: як показано вище, світло є ініціатором зародження ланцюга окислювальних перетворень в жирах.

Приведені дані підтверджують справедливність вимог, сформульованих в санітарних вимогах до зберігання жирів:

* жири повинні зберігатися в холодильних камерах не більше 5 днів;

* жири повинні зберігатися без доступу світла і, бажано, в герметичній упаковці (особливо рослинні олії);

* не можна змішувати нову партію рослинної олії з тою, що вже зберігалася декілька днів, оскільки гідроперекиси, що накопичилися в останній, прискорять псування нової [153];

* тара, в якій зберігалася олія повинна бути ретельно вимита перед тим, як в неї буде поміщена нова партія одії інакше тонка плівка окисленої олії, що залишилася на стінках тари, прискорить окислення знов одержаної олії.

4.2 Зміни в рослинних оліях під час зберігання

У таблицях 4.1 і 4.2 показані зміни, що відбуваються під час зберігання соняшникової і ріжкової олій в різних умовах [10]. Таблиця 4.1 наочно ілюструє вплив таких чинників, як температура, доступ світла і повітря на глибину змін перекисного і кислотних чисел рослинних олій. Видно, що в обох оліях накопичення пероксидов особливо активне відбувається при кімнатній температурі в умовах вільного доступу світла і повітря до поверхні олій.

Таблиця 4.1

Зміни перекисного і кислотних чисел рослинних олій під час зберігання

Умови зберігання	Вид олії	Перекисне число, % йоду Терміни зберігання		Кислотне число, мг КОН/г Терміни зберігання	
		0 діб	60 діб	0 діб	60 діб
На світлі при температурі 20 °С в закритій тарі	Соняшникова	0,145	1,754	2,73	3,02
	Рижкова	0,032	0,420	2,28	2,55
Без доступу світла при температурі 20 °С в закритій тарі	Соняшникова	0,145	0,232	2,73	2,95
	Рижкова	0,032	0,067	2,28	2,50
Без доступу світла при температурі 4 °С в закритій тарі	Соняшникова	0,145	0,176	2,73	2,93
	Рижкова	0,032	0,060	2,28	2,48
На світлі при температурі 20 °С у відкритій тарі	Соняшникова	0,145	2,175	2,73	3,06
	Рижкова	0,032	0,653	2,28	2,58
Без доступу світла при температурі 20 °С у відкритій тарі	Соняшникова	0,145	0,256	2,73	2,99
	Рижкова	0,032	0,074	2,28	2,51
Без доступу світла при температурі 4 °С у відкритій тарі	Соняшникова	0,145	0,205	2,73	2,95
	Рижкова	0,032	0,066	2,28	2,50

Зберігання олій при кімнатній температурі без доступу світла і повітря помітно уповільнює цей процес. Найповільніше утворення первинних продуктів окислення відбувається при зберіганні роїв в умовах охолоджуваної камери молочно-жирових і гастрономічних продуктів, причому і в цьому випадку має значення обмеження доступу повітря до поверхні олій.

Важливо відзначити, що динаміка накопичення пероксидов протягом 60 днів не була однаковою за різних умов:

- у зразках, що зберігалися без доступу світла, швидкість зміни перекисних чисел була максимальною; причому найбільшим цей показник був у тих зразків, які характеризувалися вищим ступенем окисленості до закладки олій на зберігання;

- у період з 20 по 40-й день зберігання швидкість накопичення пероксидов різко падає, а в останній двадцатидневку зменшується плавно; підтверджується положення, що в цей період швидкість розпаду перекисів, що утворилися, вище, ніж швидкість їх створення, яке проте продовжується;

- у зразках, що зберігалися на світлі, це явище спостерігалось тільки після 40 днів зберігання, тобто світло протягом 40 днів активно ініціювало утворення перекисів.

Таблиця 4.2

Зміни тіобарбітурового числа і питомого поглинання олій в УФ області спектру при зберіганні

Умови зберігання	Вид олії	Тіобарбітурове число Терміни зберігання		Удільне поглинання за 232 нм Терміни зберігання	
		0 діб	60 діб	0 діб	60 діб
На світлі при температурі 20 °С в закритій тарі	Соняшникова	0,04	0,13	4,28	5,80
	Рижкова	0,03	0,16	1,69	2,52
Без доступу світла при температурі 20 °С в закритій тарі	Соняшникова	0,04	0,10	4,28	5,62
	Рижкова	0,03	0,12	1,69	2,03
Без доступу світла при температурі 4 °С в закритій тарі	Соняшникова	0,04	0,09	4,28	4,58
	Рижкова	0,03	0,11	1,69	1,85
На світлі при температурі 20 °С у відкритій тарі	Соняшникова	0,04	0,17	4,28	7,08
	Рижкова	0,03	0,19	1,69	3,94
Без доступу світла при температурі 20 °С у відкритій тарі	Соняшникова	0,04	0,14	4,28	6,08
	Рижкова	0,03	0,17	1,69	2,12
Без доступу світла при температурі 4 °С у відкритій тарі	Соняшникова	0,04	0,10	4,28	4,64
	Рижкова	0,03	0,12	1,69	1,96

Одночасно з вимірюванням перекисного і кислотних чисел контролювався зміст і вторинних продуктів окислення – альдегідів (табл. 4.2). Найбільшою мірою вони накопичувалися також в зразках, що

зберігалися на світлі.

Питоме поглинання світла в ультрафіолетовій області спектру при довжині хвилі 232 нм характеризує наявність в оліях кон'югованих диенов. У жирів, що не піддавалися термічній обробці знайдена кореляція даного показника з величиною перекисного числа, тому в стандартах низки країн величина екстинції при 232 нм використовується для характеристики якості жирів. У свіжих рослинних олій цей показник не повинен перевищувати величину 3,1 [154]. З таблиці видно, що у рижкового масла він не перевищив нормовану величину і після 60 днів зберігання. У соняшникової ж він перевищував вказану норму ще до зберігання і збільшився за час зберігання. Аналіз зміни цього показника дозволив виявити пряму залежність ступеня зміни його від початкового значення: чим нижче цей показник в початковому зразку, тим за менше кон'югованих диенов накопичується в ньому в процесі зберігання.

Динаміка накопичення кон'югованих диенов протягом шістдесяти днів зберігання за різних умов неоднакова. Без доступу світла швидкість їх створення збільшується після 40 днів, а на світлі вона значительна із самого початку.

Рівняння регресії, що показує залежність питомого поглинання (Y) від величини перекисного числа (X), для зразків, що зберігалися на холоді в закритих місткостях, має вигляд:

$$Y = 1,3405 + 2,0187 X$$

Для зразків, що зберігалися на світлі в закритих ємностях, рівняння приймає вигляд:

$$Y = 1,5593 + 2,0442 X$$

Видно, що при зберіганні на холоді між цими показниками тісніший зв'язок, оскільки при сповільнених окислювальних процесах кількість кон'югованих зв'язків в основному зменшується за рахунок утворення перекисів, а швидкість розпаду останніх незначна. При зберіганні на світлі, особливо для більш окислених зразків, ступінь взаємозалежності питомого поглинання і перекисних чисел знижується, оскільки прискорюється процес розпаду перекисів і залишається менше подвійних зв'язків, що не прореагували.

На мал. 4.2 показана динаміка накопичення кон'югованих диенов при зберіганні олій в різних умовах.

Умови зберігання рослинних олій відображаються і на ступені руйнування вітамінів і каротиноїдів в них (табл. 4.3). Видно, що найбільші зміни відбуваються при зберіганні масла на світлі (мінус 52,4 – 74,4%), найменші – при зберіганні в умовах холодильної камери (мінус 19 – 51,7%). При цьому найбільш стійким в зберіганні виявився токоферол, а найбільш лабільними – каротиноїди.

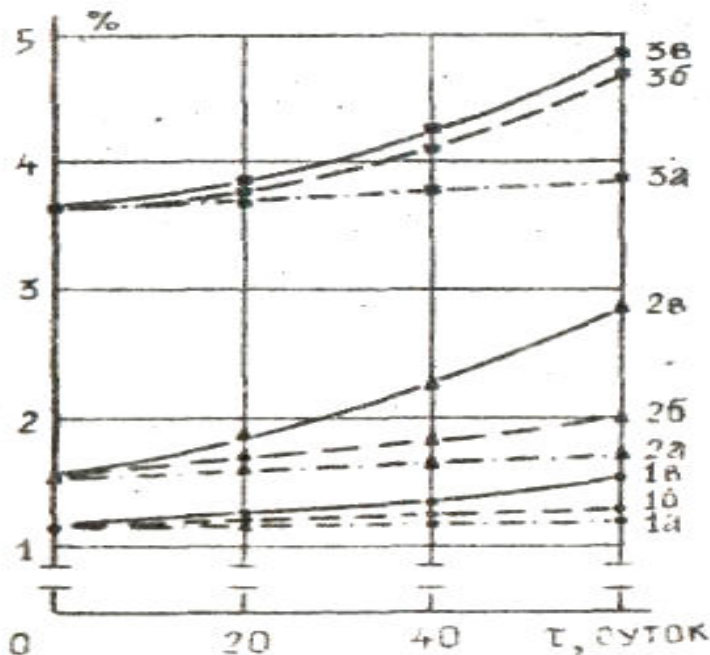


Рис. 4.2 – Динаміка накопичення зв'язаних дієнів в оліях, що зберігалися: без доступу світла при $t = (4 \pm 1) ^\circ\text{C}$ (а); без доступу світла при $t = (20 \pm 1) ^\circ\text{C}$ (б); на світлі при $t = (20 \pm 1) ^\circ\text{C}$ (в); 1,2 – рижкова, 3 – соняшникова олія

Таблиця 4.3

Зміна вмісту вітамінів і каротиноїдів в рижковому маслі під час зберігання

Найменування	Одиниця вимірювання	Вміст в початковій олії	Вміст в олії, що зберігалася 60 діб за умов		
			4 °C	20 °C	на світлі
α- токоферол	Мкмоль/г	4,62	3,740	3,000	2,200
Вітамін А	Д/г	0,166	0,118	0,098	0,055
Каротиноїди	Мкмоль/г	2,070	1,190	1,000	0,530

У соняшниковій олії, що зберігалася два місяці за температури 4 °C [155], вміст вітамінів і каротину також зменшився, але у меншій мірі, тобто на їх збереження впливає і природа олії.

4.3 Стабілізація жирів і продуктів, що містять жири

До складу ряду тваринних і рослинних жирів входять природні антиокислювачі. Найбільш активними з них є токоферолі (вітаміни групи Е). Антиокислювальною дією володіють також похідні пірокатехіну, таніни. Під час виробництва і очищення жирів ці антиокислювачі можуть частково віддалятися. Це призводить до різкого зниження стійкості харчових жирів до окислення і викликає необхідність введення добавок антиокислювача ззовні. Вище показано, що і вміст токоферолів, що залишилися в оліях, і каротину в процесі їх зберігання знижується.

Тваринні жири, як правило, дуже бідні токоферолами і тому додаткове введення до них токоферолів різко підвищує стійкість тваринних жирів до згіркнення.

У харчової промисловості антиокислювачі використовують для запобігання окислювальному псуванню жирів і продуктів, що містять жири і збільшення термінів їх зберігання.

У європейській класифікації харчових добавок в списку антиокислювачів (Е300...Е399) 73 речовини, з них тільки 22 з'єднання помічені як корисні, або безпечні, або умовно безпечні.

До природних антиокислювачів відносяться токоферолі, ефіри галлової кислоти, деякі флавоноїди, фенольні дітерпени і ряд інших.

Для антиоксидантів на вітамінній основі норма введення встановлюється тільки технологічною інструкцією і не має обмежень по допустимій добовій нормі (ДДН). У цьому важлива перевага таких антиоксидантів, які одержують все більш широке використання у виробництві жирових продуктів.

Аскорбінова кислота (Е 300) і її похідні використовуються для запобігання окислювальному псуванню харчових жирів, зокрема маргарину, топлених жирів, а також інших продуктів.

Аскорбінат (аскорбат) натрію (Е301) замість аскорбінової кислоти іноді використовують у виробництві ковбас і виробів з м'яса як стабілізатор забарвлення в кількості до 500 мг/кг.

Аськорбілпальмітат (Е304) і аскорбілстеарат (Е 305) — ефіри аскорбінової кислоти з пальмітиною, стеариною, міристиною і іншими високомолекулярними жирними кислотами також володіють антиоксидантними властивостями. Особливо вони ефективні при сумісному використанні з фосфоліпідами і токоферолами [156].

З натуральних антиоксидантів на основі вітамінів найбільший інтерес представляють натуральні токоферолі.

Токоферолі (Е 306, Е 307, Е 308, Е 309) у вигляді суміші ізомерів у великих кількостях містяться в рослинних оліях: з пшеничних зародків, кукурудзяній, соняшниковій і ін. У тваринних жирах їх вміст невеликий. Токоферолі добре розчинні в оліях, стійкі до дії високої температури, їх втрати під час технологічної обробки невеликі. Вони є найважливішими природними антиоксидантами.

Компанія «Дюпон Харчування і Здоров'я» випускає

високоєфективний антиокислювач GUARDIAN TOKO 70, що є сумішшю натуральних токоферолів: α -, β -, γ - і δ -. У складі цієї суміші токоферолів, концентрацією 70%, α -токоферол проявляє вітамінну активність (вітамін E), а δ -токоферол є сильним антиоксидантом. Як носій використовується спеціально підібрана соняшникова олія, що має підтвердження походження (IP). Даний антиоксидант дозволений для використання у всіх видах харчових продуктів, включаючи дитяче харчування [157].

Найбільшого поширення в світі як антиокислювачів набули синтетичні антиокислювачі – бутілгідроксианізол (BHA), бутілгідрокситолуол (BHT), солі галової кислоти і третбутилгідроксикінон (TBH), дії, що мають схожий механізм. Ці речовини добре розчинні в жирах, не розчинні у воді і ефективно пригнічують процеси окислення жирових компонентів, проте можуть надавати на організм людини несприятливу дію. Тому, наприклад, пропілгалат і додецил-галат не дозволені в продуктах дитячого харчування.

Бутілгідроксианізол (E 320) використовують в харчовій промисловості для уповільнення окислення тваринних топлених жирів і солоного шпика. З'єднання стійко до дії високої температури і його можна додавати в продукти, що піддаються варінню, сушці, обсмажуванню та ін. Бутілгідроксианізол не розчиняється у воді, малотоксичен, всмоктується в шлунково-кишковому тракті. Під час вступу до організму в підвищених кількостях він відкладається в жирових тканинах. Активність бутілгідроксианізола підвищується у присутності інших фенольних антиокислювачів або синергистів.

На підставі проведених токсикологічних досліджень Об'єднаний комітет експертів ФАО/ВООЗ по харчових добавках встановив рівень добової дози, що не викликає істотної дії цієї речовини, 0,5 % загальної кількості їжі, що еквівалентно 250 мг на 1 кг маси тіла.

Безумовно допустимою добовою дозою бутілгідроксианізола для людини є 0...0,5 мг на 1 кг маси, умовно допустимої — 0,5...2,0 мг/кг. При встановленні допустимих доз повинна бути врахована наявність інших фенольних антиокислювачів в їжі.

Бутілгідрокситолуол, або інол (E 321), також застосовують в харчовій промисловості для уповільнення окислення тваринних топлених жирів і солоного шпика. Бутілгідрокситолуол не викликає зміни органолептичних властивостей харчових жирів, легко всмоктується і накопичується в жирових тканинах людини.

При проведенні токсикологічних досліджень на тваринах встановлено, що сам бутілгідрокситолуол не надає канцерогенної дії, але підсилює канцерогенність деяких інших хімічних речовин. Дослідження хронічної токсичності не виявили специфічних ознак інтоксикації.

Хімічна структура бутілгідрокситолуола припускає можливість затримки процесів обміну, а жирове навантаження в дієті підсилює його токсичність.

Об'єднаний комітет експертів ФАО/ВООЗ по харчових добавках

встановив для бутилгидрокситолуола тільки умовно допустиму добову дозу, рівну 0...0,5 мг на 1 кг маси людини.

Істотним доповненням до антиокислювачів служать синергисти – добавки, що підсилюють антиокислювальну дію. Найбільш важливими синергистами є лимонна кислота і її ефіри моноізопропіл- і моностеарилцитрат. Дія лимонної кислоти заснована на пов'язуванні металів з утворенням хелатних комплексів. Застосовують лимонну кислоту і її ефіри в концентрації 0,2...1,5 г на 1 кг продукту.

Лимонна кислота (Е 330), одно-, двух- і тризаміщені цитрати натрію (Е331), двух- і тризаміщені цитрати калію (Е332), цитрати кальцію (Е 333) застосовуються як регулятори кислотності, стабілізатори і комплексоутворювачі.

Схожу дію надає винна кислота і її натрієва, кальцієва і калієва солі. Звичайно винну кислоту застосовують в концентрації 2 г/кг. У вигляді ефірів з гліцерином вона може додаватися також в жирвмісні продукти.

Винна кислота (Е 334) – синергист антиокислювачів, комплексоутворювач, її солі – тартрати (Е 335- Е 337) – комплексоутворювачі.

Високою антиоксидантною активністю володіють екстракти деяких рослин. Вони не мають індексу Е, а на етикетках указуються як «натуральний екстракт» або «натуральний ароматизатор». Серію таких антиоксидантів випускає компанія «Дюпон Харчування і Здоров'я» - екстракт розмарину, екстракт зеленого чаю і суміш цих двох екстрактів Остання розчинна в жирах і оліях, що дозволяє використовувати її в більшості харчових продуктів [157].

Антиокислювальні властивості проявляють і деякі прянощі: аніс, кардамон, коріандр, кріп, фенхель, імбир, червоний перець.

Синергетичною дією володіють також малеїнова, фумарова, фітинова, нікотинова і п-аміносалицилова кислоти, амінокислоти, тіамін і деякі сульфаміди.

Синтезовано ряд речовин, що володіють антиокислювальною дією. До таких речовин відносяться похідні фенолів - бутоксианизол і бутокситолуол, і ефіри галової кислоти — етилгаллат і пропілгаллат. Ці антиокислювачі, введені в жири в малих кількостях (0,01% до маси жиру), різко уповільнюють процес згіркнення. Феноли і їх похідні в достатньо великих кількостях містяться в деревному димі і в копильній рідині, що одержується з продуктів сухої перегонки деревини. Цим і пояснюється стійкість проти згіркнення і бактерійного псування копчених харчових продуктів.

У харчовій промисловості антиоксиданти фенольної природи застосовуються для збереження жирів і олій, сухого молока, кондитерських виробів, рибних і м'ясних продуктів, пшечконцентратів. Найбільшого поширення набули 3-третбутил-4-оксианизол, 3,5-дитрет-бутил-4-окситолуол і нордигидрогваяретова кислота.

5 ЗМІНИ ЖИРІВ ПІД ЧАС ТЕРМІЧНОЇ ДІЇ

5.1 Процеси, що відбуваються в жирах під час нагрівання

У підприємствах масового харчування і харчової промисловості широко застосовується технологічний прийом теплової обробки виробів з м'яса, риби, овочів, тіста — фритюрне жаріння. З його допомогою одержують смачну, калорійну, з привабливим зовнішнім виглядом продукцію, яка має великий попит у споживачів.

Проте під час фритюрного жаріння жири піддаються досить жорсткій дії: вони нагріваються за високих температур — 160...190°C — протягом декількох годин, іноді — днів; до поверхні гарячого жиру, як правило, має вільний доступ повітря; через шар жиру постійно проходить волога, що виділяється продуктом, при цьому жир піниться, що збільшує поверхню зіткнення його з повітрям; у жир потрапляють частинки продукту, що обсмажується, і, якщо немає постійної фільтрації жиру або «холодної» зони у апарату, обвуглюються і забруднюють жир продуктами пірогенетичного розпаду органічних речовин, що містяться в них. Такі умови нагріву викликають глибокі зміни в жирах.

Під час термічної дії в жирах проходять чотири основні процеси: окислення, полімеризація, гідроліз і деструкція. У оліях, багатих на поліненасичені жирні кислоти, процесам окислення і полімеризації передують (а потім і супроводять) процес кон'югування подвійних зв'язків [132]. На рис. 5.1. показана схема цих змін. Видно, що це не паралельно протікаючи, а взаємозв'язані, такі, що переплітаються, процеси.

Окислення. Окислення жирних кислот, що входять до складу жиру, протікає у декілька етапів [158...176].

У перший, так званий індукційний, період, як і при самоокислюванні, не відбувається ще впровадження кисню в молекулу кислоти, тому що вільні радикали, що утворюються під дією світла і тепла з молекул речовини, що окислюється, і дають початок, ланцюга окислювальних реакцій [133], зв'язуються природними антиокислювачами. Тривалість цього періоду залежить від виду жиру, способу його отримання, концентрації антиокислювачів, умов зберігання і інших чинників [134]. В умовах жаріння цей період скорочується до мінімуму, оскільки природні антиокислювачі під впливом високої температури швидко руйнуються [134].

Потім відбувається утворення пероксидів, в основному гідроперекисного типу [133]. На цьому етапі, як і під час самоокислювання, швидкість окислення залежить від виду кислоти, що окислюється: найшвидше окислюються поліненасичені кислоти (причому, кон'югування подвійних зв'язків ще більш прискорює окислення цих кислот). В процесі окислення жирів, що глибоко зайшло, а

також при окисненні їх в температурному інтервалі 60...130 °С по місцю подвійного зв'язку можуть утворитися циклічні перекиси [134,138].

На хід окислення тригліцеридів великий вплив робить положення кислотного залишку в молекулі. Так, серед продуктів окислення трипальмитину, α -лауродипальмитина і α -олеодипальмитина Endress із співробітниками [137]. виявили окисикислоту, на думку авторів — продукт окислення пальмітинової кислоти, яка на диетилен-гліколь-янтарній колонці виділялася в самостійну фракцію. У тому ж випадку, коли лауринова або олеїнова кислота знаходилися у β -положенні, ця окисикислота не утворювалася. Отже, пальмітинова кислота у β -положенні є більш переважним об'єктом для кисневої атаки, чим в α -положенні.

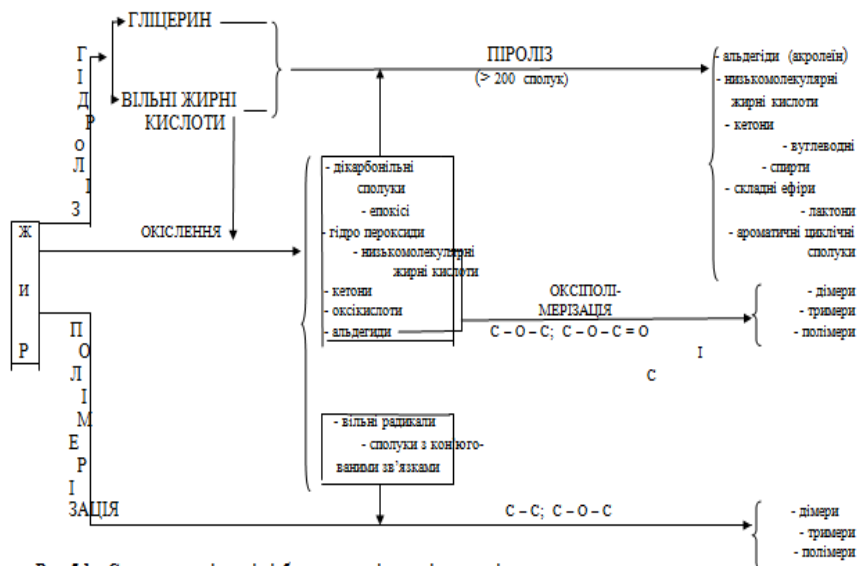
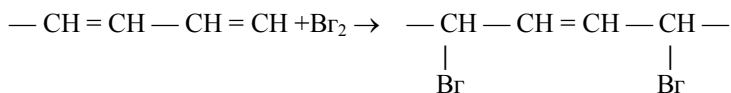


Рис. 5.1 – Схема процесів, які відбуваються під час гідротермічного впливу на жири
(на основі схеми, що запропонована у роботі [68])

Як указувалося вище, гідроперекиси утворюються за рахунок дії кисню на вільні радикали. Проте, як відзначає Holman [136], якщо окисленню піддається поліненасичена кислота, утворенню перекисів може передувати кон'югування подвійних зв'язків.

Ізомеризація подвійних зв'язків в кон'югуване положення може відбуватися не тільки в радикалах, але і в самих кислотах. Кислоти із кон'югованими подвійними зв'язками є більш реакційноздатними з'єднаннями, чим кислоти з ізольованими зв'язками [158]. Причому реакції приєднання до них протікають звичайно дуже своєрідно. Так, наприклад якщо на кислоту із кон'югованими подвійними зв'язками подіяти галогеном, то останній приєднується не до двох сусідніх вуглецевих

атомів, сполучених подвійним зв'язком, як у разі кислот з ізольованими зв'язками, а до крайніх атомів кон'югуваної системи. Між середніми атомами вуглецю виникає подвійний зв'язок:

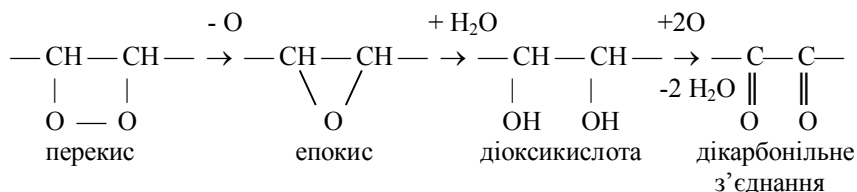


Тобто фактично насичується тільки один з двох подвійних зв'язків. Приєднання до подвійного зв'язку, що утворився, відбувається дуже повільно. Це відображається на величині йодного числа при визначенні його методами Війса, Гануса, Гюбля; реактив же Вобурна насичує всі подвійні зв'язки, у тому числі і кон'югувані. Другою дуже важливою особливістю дієнів із кон'югуваними подвійними зв'язками є крайня легкість їх полімеризації.

Як і при самоокислюванні, при розпаді перекисів під дією високих температур утворюються спирти, які швидко перетворюються на кетон, а останні потім — в кислоти з коротшим ланцюгом, чим ланцюг початкової кислоти. Крім того, кетон може утворюватися безпосередньо з гідроперекисів [165].

Піл час термічного окислення натуральних жирів виявлено також ряд альдегідів, що є продуктами розпаду ланцюгів жирних кислот — нониловий, азелаїновий, гептиловий та інші [134, 161,162]. Серед них є летючі [166, 171] і нелеткі альдегіди [173]. Як наголошувалося вище, альдегіди і кетони, окислюючись далі, перетворюються на кислоти. Серед продуктів окислення олій і гліцеридів були виявлені оцетова, масляна, пропіонова, валер'янова, нонилова, капронова і каприлова кислоти [134]. Вільні жирні кислоти можуть окислюватися до дікарбонових і низькомолекулярних кислот [161,162]. Дікарбонові кислоти нестійкі, і вміст їх в маслах, що піддані термічній обробці змінюється без певної закономірності: кількість їх то росте, то зменшується. Вміст же низькомолекулярних кислот із збільшенням тривалості обробки зростає [140, 141].

На пізніших стадіях окислення утворюються вторинні, стабільні продукти окислення, серед яких виявлені дикарбонільні з'єднання, продукти сополімеризації, оксикислоти (моно-, ді- і полі-) і похідні кислот з двома кон'югуваними зв'язками [158, 159, 163-173]. У деяких працях до стабільних продуктів окислення віднесені і епоксидні з'єднання. Проте, необхідно враховувати умови, при яких вони утворюються [143], оскільки за певних умов епоксидні з'єднання легко вступають в різноманітні реакції. При цьому можлива така послідовність перетворень [175]:



Утворення дікарбонільних з'єднань можливо і при окисленні кетону в активному α - положенні [176].

Серед продуктів, що виділяються в процесах окислення жирових речовин, були виявлені також водень, вода, окисел вуглецю і вуглекислий газ [134, 139]. В процесі вилучення рослинних олій з насіння в оліях накопичується деяка кількість вторинних (термостабільних за даних умов) продуктів окислення. В той же час на певних стадіях процесу в олію переходять природні інгібітори окислення (токофероли, фосфатиди, госипол). Цим пояснюється чому свіжі експеллерні і екстракційні масла мають дуже невеликі перекісні числа [143].

Якщо ж олії якийсь час зберігалися після отримання, то в них після закінчення індукційного періоду, починається накопичення перекисів. На підприємства харчування олії звичайно поступають після зберігання.

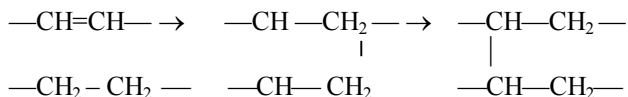
При термічному окисленні виявляється дія металів змінної валентності, що каталізують, вміст яких у фритюрі може збільшуватися за рахунок переходу їх з матеріалу жарильної ванни. Докладніше про каталіз металами процесів термоокислення див. в п. 5.3.

Ступінь термоокислення залежить від природи жиру і продукту, що обсмажується, від температури і тривалості нагріву, від величини питомої поверхні жиру у фритюрниці [146]. Спінювання, перемішування збільшують контакт жиру з киснем повітря і також підсилюють термоокислення. Навпаки, захист жиру поверхневою плівкою з інертних полімерів (силоксанів) [177, 178], нагрів в атмосфері інертних газів [179-181] або у вакуумі [180-182] значно уповільнюють його.

Глибина термоокислення залежить також від конструкції жарильних апаратів і режимів жаріння [183, 184].

Полімеризація. Продукти полімеризації під час термічної дії на жири утворюються шляхом реакцій між неокисленими жирними кислотами, між цими ж кислотами і продуктами їх окислення і, нарешті, між продуктами окислення.

Зв'язок ланок полімерів між собою може бути різним. У роботах ряду авторів указується на можливість полімеризації через утворення зв'язку між вуглецевими атомами [185-187]. Наприклад, Sunderland [187] висунув наступну гіпотезу утворення полімерного зв'язку C-C: подвійний зв'язок —CH=CH— однієї кислоти відторгає атом водню з метиленової групи іншої кислоти, а потім приєднує її до себе:



Cowan [185] запропонував декілька інших механізм утворення полімерів при нагріванні лінолевої кислоти: спочатку відбувається міграція подвійного зв'язку в кон'юговане положення, а потім кон'югований ізомер легко вступає своїм подвійним зв'язком в реакцію з подвійним зв'язком некон'югованого ізомеру лінолевої кислоти з утворенням дімера. При цьому відбувається зниження кількості подвійних зв'язків з чотирьох до двох. Дімер може реагувати далі, утворюючи тример.

На той факт, що кон'югування передуює полімеризації поліненасичених кислот, вказують і Privett із співробітниками [186], посилаючись на Шрайбера.

Оксикислоти, що утворюються під час окислення, можуть вступати своєю гідроксильною групою в ефірний зв'язок з карбоксилем іншої кислоти, даючи дімер [134, 186].

Вільні радикали, що утворюються при окисленні ліпідів, також можуть вступати в реакції полімеризації [136, 146]. Holman [136] приводить декілька можливих варіантів таких реакцій:



Можлива також взаємодія двох кислотних залишків одного тригліцериду з утворенням циклічних з'єднань.

Олігомери, що утворюються, називають оксіполімерами [162, 188], оскільки жирнокислотні ланцюжки їх молекул окислені. Будова оксіполімеру — головного нелеткого продукту термічних перетворень жирів - схематично показана на рис. 5.2.

Оксіполімери, як і ОЖК (окислені жирні кислоти) токсичні [189, 190]. Знайдено, що дімери і тримери ОЖК є саме тими продуктами термічних перетворень в грітих жирах, які не розчиняються в петролейному ефірі [147] і з вмістом яких корелює дія грітих жирів на організм [158]. Характерні ознаки полімеризації — збільшення в'язкості, коефіцієнта заломлення, посилення забарвлення [185-187].

Гідроліз. Вода завжди присутня у складі жирових продуктів, утворюється як один з продуктів окислення останніх, а під час жаріння - надходить з продукту, що обсмажується. Тому всіма дослідниками реєструвалося утворення вільних жирних кислот, зменшення частки тригліцеридів — як результат їх гідролізу. Але вільні жирні кислоти окислюються легше зв'язаних, особливо під час термічної дії на жири. Тобто під час жаріння виробів в жирах протікають два процеси:

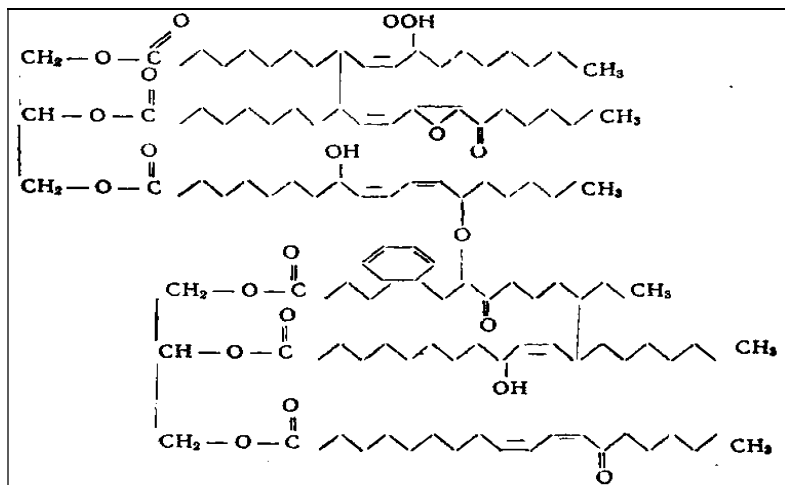


Рисунок 5.2 – Варіант оксіполімера (дімер)

– утворення вільних жирних кислот в результаті гідролізу тригліцеридів і окислювальних перетворень, внаслідок чого їх кількість збільшується;

– вторинні зміни вільних жирних кислот з утворенням низькомолекулярних, летючих продуктів, внаслідок чого їх кількість зменшується.

У різні періоди термічної дії на жири домінує то перший, то другий процес і вміст вільних жирних кислот те зростає, то зменшується.

Важливо підкреслити, що гідролізуюватись можуть не тільки незмінені гліцериди жирів, але і ті, що піддалися окисленню і полімеризації.

Деструкція. Головною особливістю термоокислення є розщеплювання (деструкція) жирнокислотних ланцюжків жиру, що окислюються з утворенням колосального числа низькомолекулярних летючих з'єднань, що закріплено в понятті «термоокислювальна деструкція жиру і жирних кислот» (розщеплюватися можуть як кислотні залишки у складі молекули жиру, так і вільні жирні кислоти, що утворюються під час гідролізу жиру). За високої температури стають летючими і з'єднання з відносно великою молекулярною масою, наприклад, вільні жирні кислоти, особливо ненасичені. Випаровуванню сприяють спінювання жиру і пари води, які виділяються продуктами, що обсмажуються.

При температурі вище 200 °C жири зазнають сильне розкладання (піроліз), і різко зростає концентрація токсичних продуктів термоокислення, тому під час фритюрного жаріння нагрів жирів вище 190

^0C не допускається. Методами хроматографії, і спектроскопії виділено і ідентифіковано більше 200 летючих продуктів термоокислювальної деструкції жиру [162, 170, 191]. Серед них: предельні, моноєнові і дієнові карбонові кислоти, альдегідо- і кетонокислоти, альдегіди і кетони, спирти, складні ефіри, лактони, вуглеводні, ароматичні і гетероциклічні з'єднання.

У дослідах на тваринах термічно окислені жири викликають затримку зростання, захворювання шкіри, шлунково-кишкового тракту і печінки, а тривало гріті за $250\text{ }^0\text{C}$ і вище - розвиток злоякісних пухлин [189,190].

5.2 Показники якості грітих жирів

Оскільки під час термічної дії в жирах відбувається цілий комплекс перетворень, повне уявлення про глибину змін, що відбулися, дає визначення широкого кола показників — органолептичних і фізико-хімічних.

Органолептичні показники відображають дію жиру (і смажених виробів) на органи чуття людини і роблять вплив на його відношення до споживаної продукції. У різних кулінарних виробках неоднакова значущість окремих показників і тому ще з шестидесятих років органолептична оцінка їх проводиться з використанням коефіцієнтів важливості кожного показника. Стосовно грітих жирів вищі значення коефіцієнта важливості було запропоновано встановлювати для кольору (табл. 5.1, 5.2 [192]). Жир, що понизив свою органолептичну оцінку нижче за допустиму, для використання в їжу не допускається.

Глибину окислювальних процесів, що відбулися в жирах під час термообробки характеризують декілька показників. Необхідно, проте, пам'ятати, що найважливішим при контролі якості жирів є встановлення моменту, коли жир досягає допустимої межі використання його в технологічних процесах за вмістом токсичних речовин. Слід зазначити, що тісної кореляції між органолептичними і останнім показником не встановлено. Тому жир не допускається до подальшого використання в обох випадках:

- якщо його органолептичні показники нижчі за допустиму межу, а вміст токсичних речовин не перевищив встановлену норму;
- якщо органолептика грітих жирів залишається в нормі, а вміст токсичних речовин перевищив допустимий рівень.

Вміст первинних продуктів окислення — пероксидів — характеризує перекисне число (П. ч.) [193]. Проте слід мати на увазі, що під час термічної дії різко прискорюються процеси вторинних перетворень перекисів і їх швидкість звичайно вище за швидкість утворення пероксидів. Тому криві, що описують залежність П. ч. від тривалості нагріву жиру, мають як висхідні, так і низхідні ділянки. А головне - не встановлена тісна кореляція між величиною П. ч. і вмістом токсичних речовин.

Таблиця 5.1

Оціночна шкала соняшникової олії, що використовується для фритюрного жаріння [192]

К-ть балів	Показники якості		
	Колір в світлі, що проходить і відбивається, на білому фоні	Смак за 40 °С	Запах (за температури не нижче 50 °С)
	Коефіцієнт важливості		
	3	2	2
5	Солом'яний - жовтий	Без стороннього присмаку	Без стороннього запаху
4	Інтенсивно-жовтий	Хороший, але із стороннім присмаком	Без стороннього запаху
3	Інтенсивно-жовтий з коричневим відтінком	Слабо виражений, гіркуватий	Слабо виражений неприємний продуктів термічного розпаду олії
2	Світло- коричневий	Гіркий, з яскраво вираженим стороннім присмаком	Виражений неприємний продуктів термічного розпаду олії
1	Коричневий або темно-коричневий	Дуже гіркий, що визиває неприємне відчуття першіння	Різкий, неприємний продуктів термічного розпаду олії

Групу проміжних вторинних продуктів окислення складають головним чином, карбонільні з'єднання. В порівнянні з пероксидами це - більш стійкі речовини, але все-таки альдегіди відрізняються досить високою активністю під час окислення кислотних залишків в гліцеридах.

Існує багато методик визначення вмісту карбонільних з'єднань, але широкого поширення набули декілька: визначення тіобарбітурового, бензидинового, анізидинового чисел. Вони засновані на взаємодії різних альдегідів з відповідними реагентами і утворенні продуктів реакцій з характерними властивостями.

Так, при реакції з тіобарбітуровою кислотою малоновий альдегід утворює забарвлені з'єднання. Вимірювання інтенсивності розвинутого забарвлення дозволяє зробити висновок про кількість альдегіду. Проте, результати цього методу неоднозначно трактуються різними дослідниками і не завжди спостерігається їх кореляція з тривалістю термічної дії на жири.

Таблиця 5.2

Оціночна шкала якості кулінарних жирів

К-ть балів	Показники якості		
	Колір в світлі, що проходить і відбивається на білому фоні	Смак (за 40 °С)	Запах (за температури не нижче 50 °С)
	Коефіцієнт важливості		
	3	2	2
5	Від білого до світло-жовтого	Для жиру «Кулінарний» і сала рослинного – без стороннього присмаку; для решти жирів – характерний для доданого жиру (яловичого, свинячого або баранячого), без стороннього присмаку	Для жиру «Фрітюрний» і сала рослинного – без стороннього запаху; для інших – характерний для доданого жиру, без стороннього запаху
4	Жовтий	Хороший, але із стороннім присмаком	Із слабким стороннім запахом
3	Жовтий з коричневим відтінком	Слабо виражений, гіркуватий	Слабо виражений неприємний продуктів термічного розпаду жиру
2	Світло-коричневий	Гіркий, з явно вираженим стороннім присмаком	Явно виражений неприємний продуктів термічного розпаду жиру
1	Коричневий	Дуже гіркий, що викликає неприємне відчуття першіння	Різкий, неприємний продуктів термічного розпаду жиру

Визначення бензидинового числа (Б. ч.) і анізидинового числа (Ан. ч.) засноване на взаємодії α -, β -ненасичених альдегідів, відповідно, з

бензидином або параанізидином і вимірюванні оптичної щільності розчинів продуктів реакції в хлороформі на спектрофотометрі в ультрафіолетовій (УФ) області спектру ($\lambda=350$ нм). Величину чисел з розрахунку на 1 г жиру (D) обчислюють за формулою:

$$D = \frac{25 (1,2A - A_0)}{P},$$

де A_0 – оптична щільність розчину жиру

A – оптична щільність розчину продуктів реакції

P – навішування жиру, г.

І знов необхідно підкреслити, що не виявлено тісної кореляції між вмістом карбонільних з'єднань і токсичністю грітих жирів.

Одним з новітніх методів визначення карбонільних з'єднань є інфрачервона (ІЧ) спектроскопія [194-199]. Найбільш інтенсивне поглинання викликається валентними зв'язками групи $C=O$. Спектри всіх типів карбонільних з'єднань характеризуються поглинанням у області $1900 \dots 1580 \text{ см}^{-1}$ ($5,26 \dots 6,33$ нм), при цьому кожен клас карбонільних з'єднань має вузький інтервал частот [194]. Методи інфрачервоної спектроскопії представляють великий теоретичний і практичний інтерес, оскільки вони дозволяють охарактеризувати не тільки загальний вміст карбонільних з'єднань, але і простежити за цілим рядом процесів, що відбуваються під час тривалого нагрівання кулінарних жирів [161,162]. В.П.Максимец досліджував ІЧ-спектри кулінарних жирів [197,198]. Встановлена можливість використання ІЧ-спектрів для дослідження не тільки загальної ненасиченості, але також цис- і транс- ненасиченості жирів.

Особливий інтерес, з погляду оцінки якості жирів, представляє можливість виявити за допомогою ІЧ-спектроскопії вміст предельних альдегідів і кетонів [162]. Наголошується, що в нагрітих жирах трохи змінюються смуги основних коливань тригліцеридів: скелетні зв'язки, складно-ефірні угруповання і так далі. Найбільш істотні зміни виявляються в частинах спектру, відповідних групам: $C=C$, $C=O$, $O-H$. Наголошується також, що термоокисленню піддаються в першу чергу цис-непредільні зв'язки, яких особливо багато в рослинних оліях.

Стабільніші вторинні продукти окислення представлені широким спектром речовин — епокиси, поліоксіз'єднання, дикарбонільні з'єднання, речовини із змішаними функціями. Деякі з них, здатні взаємодіяти один з одним, утворюючи оксіполімери. Під час дослідження змін, що відбуваються в жирах під час термічної дії застосовуються методи визначення вмісту окремих речовин.

У 1891 р. В. Фаріон виявив, що серед продуктів гідролізу грітих жирів є речовини, нерозчинні в петролейному ефірі, і розробив метод

визначення їх вмісту [200]. V.Ramanathan [147] вважає, що це дімери і тримери окислених жирних кислот (ОЖК), до складу яких входять різні функціональні групи. Метод одержав назву «Визначення вмісту сумарної кількості вторинних продуктів окислення, нерозчинних в петролейному ефірі» або «визначення вмісту продуктів окислювальної сополімеризації, нерозчинних в петролейному ефірі». Дослідження, проведені в Інституті харчування АМН СРСР в шестидесятих роках, показали тісну кореляцію між вмістом ОЖК і дією грітих жирів на організм. Міністерством охорони здоров'я був встановлений гранично допустимий рівень їх вмісту в грітих жирах, рівний 1%, що зафіксовано в розробленій нами і затвердженій Міністерством торгівлі СРСР інструкції по фритюрному жарінню продуктів в підприємствах харчування [192].

Проте метод Фаріона дуже трудомісткий: на його реалізацію потрібне 48 годин. Тому зусилля дослідників були направлені на пошук прискорених методів визначення вмісту ОЖК. Такі методи були знайдені: М.Я.Бренц [201] розробила фотоколориметричний метод, А.І. Здобнов [202] встановив залежність між вмістом ОЖК і змінами коефіцієнта заломлення і в'язкості; цілий ряд дослідників [161, 191, 209] встановив, що в межах 20 год. нагріву із вмістом ОЖК добре корелює величина екстинкції при довжині хвилі 232 нм: коефіцієнт кореляції рівний 0,99. Одному відсотку ОЖК відповідає $E_{1\%}^{1\text{ см}}$ (232 нм) = 15 [162].

Молекули ОЖК і оксіполімерів полярніші, ніж молекули неокислених жирних кислот і жирів. З урахуванням цього був розроблений хроматографічний метод визначення полярних з'єднань [204] і встановлена висока кореляція між вмістом полярних речовин і вмістом ОЖК: одному відсотку ОЖК відповідає 27 % полярних з'єднань.

Швидкість зміни вмісту в жирі ОЖК тісно пов'язана з поняттям про фритюрну стійкість жиру, під якою розуміють час в годинах, протягом якого при даній температурі (звичайно за 180 °С) рівень продуктів термоокислення в даному жирі досягає критичного значення (відсоток ОЖК = 1 або відсоток полярних речовин, рівний 27), і жир потрібно змінити [136,204].

Фритюрна стійкість тим вище, чим кращої якості початковий жир [204], тобто чим нижчі його перекісне, кислотне, тіобарбітурове числа, чим вище у нього точка димоутворення. Тому, хоча синтетичні антиокислювачі швидко руйнуються або випаровуються під час нагріву [149,150], а природні (фосфатиди, вітаміни) швидко інактивуються [205], їх корисна роль в тому, що вони покращують якість початкового жиру, тобто підвищують його фритюрну стійкість. Фритюрна стійкість знижується при збільшенні питомої поверхні жиру, що нагрівається [204].

Описане вище збільшення полярності жиру під час нагрівання можна оцінити не тільки по зростанню відсотка ОЖК і відсотка полярних речовин, але і по збільшенню діелектричної проникності жиру. У

більшості свіжих жирів її значення коливається в межах від 3,0 до 3,2 [206, 207].

Фірма Nothern Stated Instrument Corp. (США) випускає портативний прилад «Food Oil Sensor» для вимірювання діелектричної проникності безпосередньо на виробництві. Прилад набув широкого поширення [162], проте необхідне калібрування приладу за зразком свіжого жиру того ж виду, що і досліджуваний грітий жир.

Широкого поширення набув прискорений колориметричний метод аналізу за допомогою набору реактивів «Fritest» (фірма «Merck, Німеччина»), заснований на візуальній оцінці забарвлення, яке утворює окислений жир із спиртним розчином гідроксиду калію [146].

Описаний ряд інших колориметричних методів, що базуються на кольорових реакціях окислених жирів з метиленовим синім і 2,6-дихлорфеноліндофенолом [208], бромтимоловим синім [209]. Всі перераховані методи застосовуються для орієнтовної оцінки якості фритюру.

Разом з методами «прямого» визначення вмісту окремих груп речовин, широко застосовуються методи, що дозволяють «побічно» судити про глибину минулих окислювальних і полімеризаційних процесів. Так в результаті цих процесів у фритюрних жирах знижується число подвійних зв'язків. Ця зміна характеризує зміну йодного числа (Й.ч.). Утворення полімерів, оксіполімерів викликає підвищення в'язкості, коефіцієнта заломлення і ряду інших показників.

5.3 Чинники, що впливають на швидкість і глибину змін в жирах під час гідротермічної дії

1. Ступінь ненасиченості жиру. За інших рівних умов більш ненасичений жир окислюється швидше. В більшості випадків цей чинник виявляється таким, що проявляється і за не рівних умов, але не завжди. Наприклад, суміш рослинної олії і тваринного жиру є більш стійкою до окислення, чим одна рослинна олія; в той же час бавовняна салатна олія повільніше окислюється, ніж бавовняне рафіноване, хоча друге містить більше насичених жирних кислот.

Хіміко-біологічні дослідження показали, що в натуральних рослинних оліях швидко відбуваються несприятливі для організму людини зміни. Значно повільніше змінюються підгидрована олія і спеціальні кулінарні жири — фритюрний і український.

2. Якість жиру. Жир, який піддався більшому окисленню ще до використання (під час зберігання насіння, при отриманні жиру, під час зберігання його), швидше окислюється і при фритюрному жарінні.

3. Антиокислювачі і каталізатори окислення. Вплив антиокислювачів при фритюрному жарінні не настільки виражений, як під час зберігання жирів. Воно позначається тільки при знижених

температурах жаріння 140...170 °С. При вищих температурах природні антиокислювачі швидко руйнуються і їх захисна дія не виявляється.

Вміст же таких активних каталізаторів окислення, як метали змінної валентності, істотно впливає на стійкість жиру до окислення. Покриття внутрішньої поверхні жарильної ванни термостійкими кремнійорганічними лаками і емаллями шаром 200 мкм виключає перехід металів в жир і сприяє збереженню його якості.

4. *Температура жаріння.* Із збільшенням температури жаріння швидкість окислювальних і гідролітичних процесів значно зростає. Так, гідроліз жиру при 200 °С протікає за інших рівних умов в 2,5 рази швидше, ніж при 185 °С. Швидше йдуть і окислювальні процеси.

Якщо температура жаріння перевищує 200 °С, то швидкість накопичення продуктів окислення в жирі різко зростає. І, якщо протікання процесів полімеризації при температурах нижче 200 °С деякими дослідниками ставиться під сумнів (за умови своєчасної заміни використовуваного жиру), то утворення полімерів при температурі вище за 200 °С сумнівів не викликає. При температурах же біля 300 °С і вище створюються сприятливі умови для утворення не тільки лінійних, але і циклічних полімерів, які особливо шкідливі для організму.

5. *Тривалість жаріння.* Із збільшенням тривалості жаріння вміст продуктів окислення, величина кислотного числа, в'язкості, коефіцієнта заломлення зростають, величина йодного числа зменшується. Проте в деяких випадках (у виробничих умовах) ці зміни виявляються не безперервними, а, досягнувши якоїсь величини, починають коливатися біля неї. Такий жир повинен бути замінений свіжим, як і що досяг гранично допустимих значень контрольних показників.

6. *Конструктивні особливості жарильного апарату.* Матеріал, з якого виготовлена жарильна ванна, спосіб обігріву її, наявність або відсутність постійної фільтрації олії, герметичність апарату і ряд інших чинників, роблять істотний вплив на швидкість окислення жиру. Так: а) якщо жарильна ванна виготовлена з чавуну, то окислення відбувається швидше, ніж в сталевій ванні, оскільки з чавуну в жир переходить більше заліза; б) якщо створюються умови для виникнення місцевих перегрівів жиру, то окислення його прискорюється; в) організація постійної фільтрації жиру в апараті уповільнює окислення жиру; г) при обмеженні доступу повітря до гарячого жиру окислення також сповільнюється і т.д.

5.4 Зміни деяких жирів при нагріві

5.4.1. Вплив високотемпературного нагріву на фізико-хімічні показники якості соняшникової олії

Під час вивчення термостійкості жирів, разом з виробничими дослідженнями, широко застосовують різні методи контрольного нагріву їх в лабораторних умовах – жир нагрівають без обсмажування будь-яких

продуктів. При цьому режим обробки встановлюють таким, щоб в максимальному ступені імітувати умови жаріння продуктів:

- температура нагріву відповідає температурі фритюрного жаріння (звичайно – 170...180 °С);
- тривалість нагрівання імітує тривалість робочої зміни;
- посуд вибирають такий, що виготовлений з матеріалу, який використовується в ваннах жарильних апаратів;
- питому поверхню зіткнення жиру з повітрям створюють відповідною такої у фритюрницях;
- у ряді досліджень через розігрітий жир барботували водяну пару в кількостях, відповідних виділенню пари з продукту, що обсмажується.

У дослідженні [80], що обговорюються нижче, соняшникової рафінованої олії нагрівали в судині з неіржавіючої сталі за температури 180 °С протягом 36 годин (6 днів по 6 годин). Питома поверхня зіткнення олії з повітрям («дзеркало») складала 0,004 м²/ кг

Про вплив контрольного високотемпературного нагріву на фізико-хімічні показники соняшникової олії судили по кислотному, йодному, пероксидному числам, % ОЖК, в'язкості і показнику заломлення. Чисельні величини досліджуваних показників приведені в таблиці 5.3.

Таблиця 5.3

Зміни деяких показників соняшникової рафінованої олії при термічній дії

Тривалість нагріву, год	% ОЖК	Кислотне число, мг КОН/г	Йодне число, % йоду	Перекісне число, ммоль О ₂ /кг	В'язкість, Па·с·10 ⁻³ за 40 °С	Коефіцієнт заломлення
0	0,09	0,40	138,67	4,056	25,90	1,4752
6	0,89	0,54	131,90	8,034	35,58	1,4759
12	1,75	0,68	123,40	6,084	39,48	1,4766
18	2,80	0,71	112,70	7,254	44,29	1,4771
24	3,53	0,84	109,02	9,906	47,50	1,4775
30	4,40	0,81	106,22	11,076	54,39	1,4782
36	5,14	0,78	105,84	7,020	55,70	1,4789

Графічна залежність цих показників від тривалості нагріву представлена на рисунках 5.3-5.5.

Вище відмічено, що показником, що регламентує використання олії як фритюру, є вміст в неї вторинних продуктів окислювальної сополімеризації (у таблиці - % ОЖК). З таблиці видно, що досить жорсткий режим контрольного нагріву приводить до швидкого псування

соняшникової олії. Вже за 6 годин нагріву вміст ОЖК в олії майже досягає гранично допустимого рубіжу ($\% \text{ ОЖК} = 0,89$); а за 36 годин зростає до 5,14% (зростання в 5,7 разу в порівнянні з початковою олією).

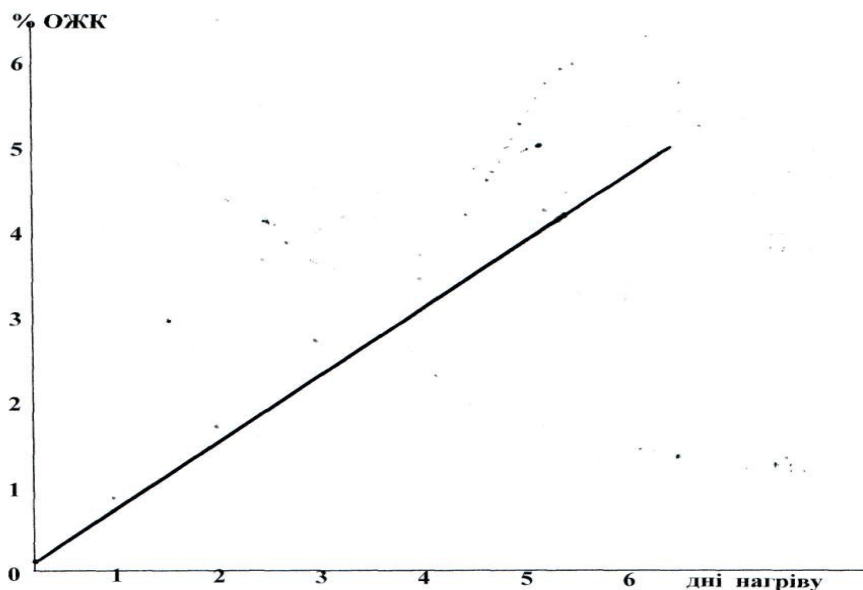


Рис. 5.3 – Зміна вмісту окислених жирних кислот під час нагрівання соняшникової олії

З рис. 5.3 видно, що $\% \text{ ОЖК}$ наростає в олії лінійно. Ця залежність добре корелює з результатами інших дослідників [138, 177]. Сильний лінійний зв'язок між тривалістю нагріву (X) і $\% \text{ ОЖК}$ (Y) підтверджується абсолютним значенням коефіцієнта кореляції дуже близьким до одиниці: $r = 0,999$. Рівняння лінійної регресії вказаних величин має вигляд:

$$Y = 0,143X + 0,078.$$

На рис. 5.6 показана швидкість (V) зміни окремих характеристик масла при нагріві.

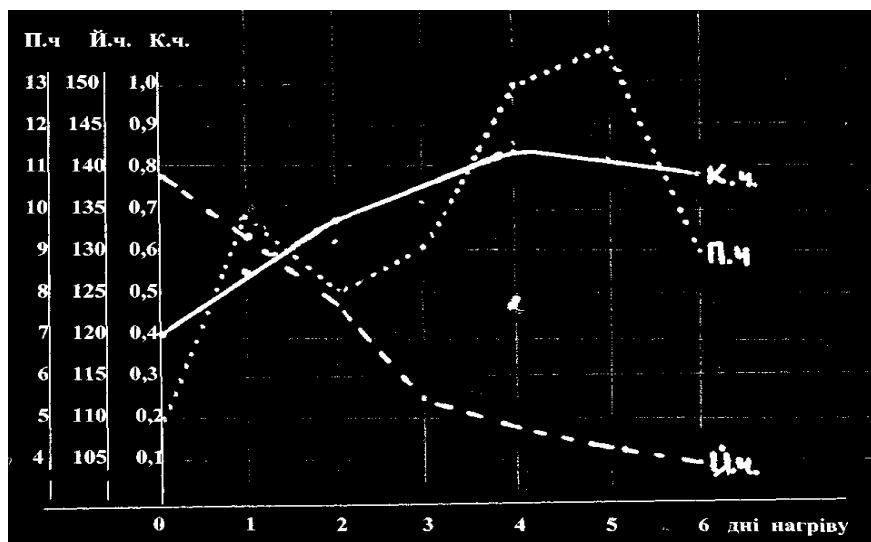


Рис. 5.4 – Зміна величин кислотного (1), йодного (2) і перекисного (3) чисел під час нагрівання соняшникової олії

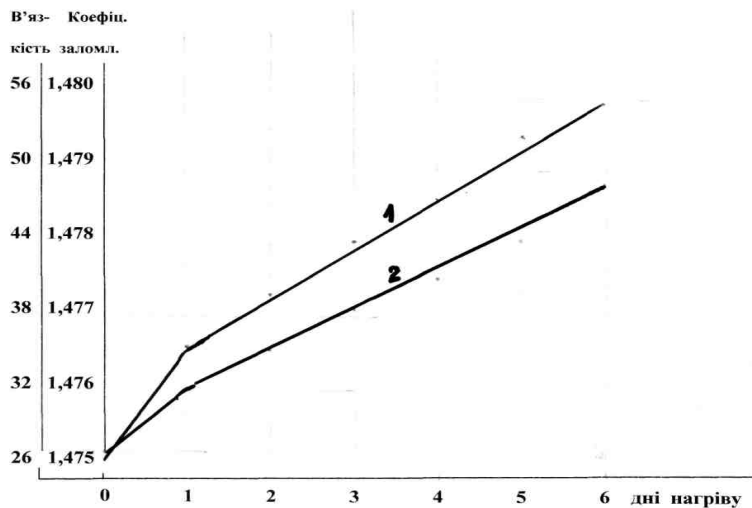


Рис. 5.5 – Зміна в'язкості (1) і коефіцієнта заломлення (2) під час нагрівання соняшникової олії

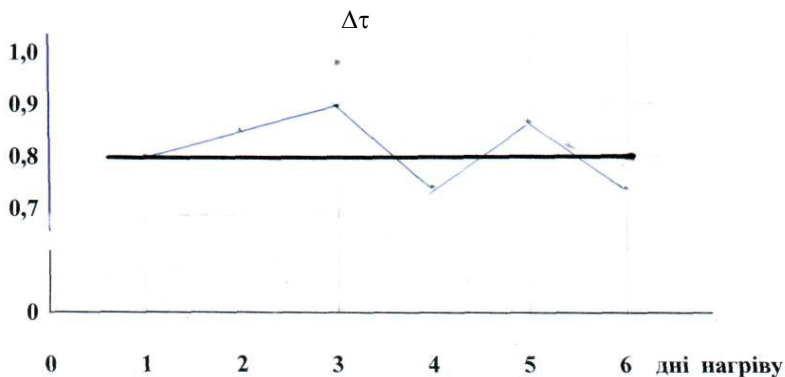


Рис. 5.6 – Швидкість зміни вмісту окислених жирних кислот під час нагрівання соняшникової олії

Як видно з рисунка швидкість накопичення олігомерів окислених жирних кислот в грітій олії практично постійна ($V=0,14\pm0,001$ %ОЖК/год.) і не залежить від тривалості термічної дії на олію (τ). Не дивлячись на те, що органолептичні показники грітої олії після 6 годин нагріву (олія солом'яно-жовтого кольору, без стороннього запаху, з неясно вираженим стороннім присмаком) знаходяться в необхідних межах, олію можна вважати практично зіпсованою, оскільки величина % ОЖК в ньому досягає 0,89 при допустимому 1 %. Олія накопичує 1 % ОЖК приблизно через 7 годин контрольного нагріву і стає непридатною для використання її в харчових цілях.

Зміна перекисного числа добре видно на рис. 5.4 (крива 3). Хвилоподібний характер кривої підтверджує відмічену вище властивість пероксидів легко розпадатися незабаром після утворення, особливо під час високотемпературного впливу. Тому періоди накопичення перекисів в олії чергуються з періодами активнішого розпаду їх і тоді їх вміст зменшується. Проте за 36 год нагріву їх вміст в олії, що досліджується, зріс майже в два рази. Та все ж використовувати цей показник як контрольного при оцінці можливості використовувати жир як фритюр не можна. Коефіцієнт парної кореляцій, розрахований нами для перекисного числа і % ОЖК ($r=0,73$) також підтверджує висновок про непридатність першого для цього.

Про накопичення полімерів в процесі високотемпературного нагріву досліджуваної олії свідчить збільшення її в'язкості (мал. 5.5, крива 1). Так, в'язкість олії зросла в 2,2 разу за 36 годин контрольного нагріву. На момент досягнення маслом гранично допустимого вмісту ОЖК (1%) в'язкість масла складала $35,6 \times 10^{-3}$ Па·с. Це нижче гранично допустимого значення в'язкості грітих жирів ($45,0 \times 10^{-3}$ Па·с [210]). Вказаного гранично

допустимого значення в'язкості гріте масло досягло через 18 годин контрольного нагріву. Хоча по арбітражному показнику – % ОЖК, масло прийшло в непридатність вже через 7 годин нагріву. Отже, в'язкість не може використовуватися як показник, що визначає якість грітих жирів.

Для рослинних олій запропоновано також рефрактометричний метод визначення продуктів термічного окислення фритюру. О. І. Здобновим була встановлена залежність між накопиченням ОЖК в рослинних оліях і зміною коефіцієнта заломлення олій і запропонована формула для відповідного перерахунку [202]. Критерієм оцінки якості фритюру служить різниця між показниками заломлення олії, що використалося для жаріння продукту, і свіжої олії. Якщо різниця показників заломлення більше 0,001, це свідчить про накопичення більше 1,0 % вторинних продуктів окислення (% ОЖК).

Наші дослідження показали хорошу кореляційну залежність величини зміни показника заломлення [201] від тривалості нагріву. У табл. 5.4 приведені абсолютні значення коефіцієнта заломлення соняшникової рафінованої олії за 36 годин контрольного нагріву (n_i) і різницю між абсолютними показниками заломлення грітої і початкової олії ($n_i - n_0$). Було прийнято, що (i) рівно кількості годин нагріву олії. Різниця ($n_i - n_0$) характеризує кількість продуктів термічного окислення, що накопичилися, в порівнянні з початковою олією.

Таблиця 5.4

Зміна коефіцієнта заломлення масла під час контрольного нагріву

Тривалість нагріву, год	Коефіцієнт заломлення, абсолютне значення	
	n_i	$n_i - n_0$
0	1,4752 (n_0)	0,0000
6	1,4759	0,0007
12	1,4766	0,0014
18	1,4771	0,0019
24	1,4775	0,0023
30	1,4782	0,0030
36	1,4789	0,0037

У критичній крапці (6 годин нагріву) зміна коефіцієнта заломлення склала 0,0007, величину, близьку до 0,001. У цей момент в олії накопичилося 0,89% ОЖК. Обидва показники якості близькі до гранично допустимої межі. З рис. 5.5 видно, що залежність коефіцієнта заломлення від тривалості нагріву (крива 2) носить практично лінійний характер. Різниця $n_i - n_0$ (Y) добре корелює з тривалістю нагріву олії (X): $r = 0,99$; рівняння регресії для цих показників має вигляд:

$$Y = (6,1 + 1,074X) 10^{-4}.$$

Це підтверджує, що можна використовувати вимірювання показника заломлення рослинної олії під час контролю її якості під час фритюрного жаріння.

У УФ-області спектру, в діапазоні довжин хвиль 220...270 нм розташовані смуги, що відповідають збудженню π -електронів ($p \rightarrow p^*$ переходи в зв'язаних ді- і триєнових системах $(-\text{CH}=\text{CH}-)$ 2, 3) [212].

Зв'язані системи практично відсутні в свіжих нативних жирах. А лінолева, ліноленова кислоти, характерні для рослинних олій, мають ізольовану систему подвійних зв'язків $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$. Але під час окислення відбувається позиційна ізомеризація ізольованих систем в зв'язані, що і виявляється по смугах $\pi \rightarrow \pi^*$ електронних переходів в ультрафіолетових спектрах.

В процесі нагріву фритюрних олій значно змінюється УФ спектр їх розчинів в органічних розчинниках. Спостерігається дві смуги поглинання з максимумами при довжинах хвиль світла 232 і 268 нм (рис. 5.7).

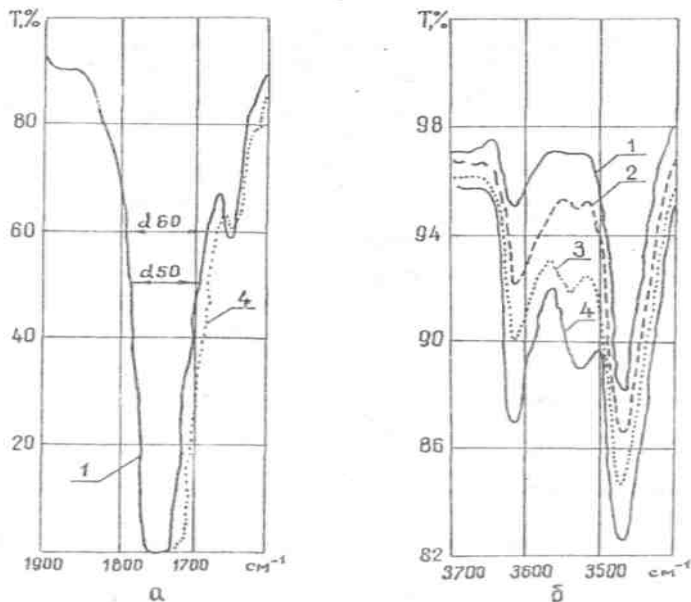


Рисунок 5.7 - Змінення смуг валентних коливань $\text{C}=\text{O}$ (а) та $\text{O}-\text{H}$ (б) в ІЧ-спектрах соняшникової олії через: 1-0, 2-12, 3-24, 4-36 годин високотемпературного нагрівання

Перша з них (232 нм) викликана збудженням π -електронів ($\pi \rightarrow \pi^*$ переходи) в кон'югованих дієнових структурах $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$, а друга (268 нм) - аналогічними переходами в кон'югованих трієнах $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ [212]. Смуга при 232 нм інтенсивніша і

має велике аналітичне значення. Значно менше зростання характерне для смуги з максимумом при 268 нм.

Кон'юговані дієни у грітій олії знаходяться не тільки у складі гідропероксидів, а, головним чином, в продуктах термоокислення, що утворюються під час нагріву:

кон'югованому кетоні —CH=CH—C— ,
структурах ||
 O



, про існування яких в грітих жирах доведено [3,44]. Це підтверджує можливість використання питомої характеристики поглинання розчинів грітих жирів ($E_{1\text{см}}^{1\%}$ при 232 нм) як показника термічного окислення фритюру [39,70].

У дисертації Н. В. Федак [203] переконливо показана можливість застосовувати ІЧ - спектроскопії для контролю якості грітій соняшникової олії. Нею вперше встановлений кореляційний зв'язок характеристик ІЧ-спектрів олії з її фізико-хімічними показниками (табл. 5.5).

Для багатьох типів зв'язків між певними атомами відомі характеристичні смуги в інфрачервоному спектрі, відповідні валентним (п) або деформаційним (d) коливанням в цих зв'язках. Ці смуги дозволяють упевнено судити про наявність того або іншого угруповання атомів при якісному аналізі і про масову частку компоненту з цим угрупованням при кількісному аналізі. Такими є: карбонільна група C=O (її валентні коливання $\nu_{\text{C=O}}$ представлені інтенсивною і чіткою смугою у області $1700\ldots1750\text{ см}^{-1}$), гідроксильна група OH (валентні коливання $\nu_{\text{O-H}}$ у області $3300\ldots3650\text{ см}^{-1}$), причому, точне положення смуги, її форма часто указують на характер сусідніх атомів і зв'язків в молекулі, наявність асоціації, ненасиченості і т.д. Наприклад, карбонільна група альдегідів і кетонів поглинає в інтервалі $1710\ldots1736\text{ см}^{-1}$, а у складних ефірів—при $1740\ldots1750\text{ см}^{-1}$; цис-етиленова дає чітку смугу коливань $\nu_{\text{C-H}}$ у області 3010 см^{-1} , а транс-ізомери з таким зв'язком виявляються по не менш чіткій смузі деформаційних коливань $\nu_{\text{C-H}}$ близько 970 см^{-1} [39].

ІЧ-спектри жирів вивчені недостатньо, а спектри грітих жирів представлені в нечисленних повідомленнях [195-198]. В той же час під час нагрівання рослинної (соняшникової) олії її спектри помітно змінюються (рис. 5.5) [203]. Багато з цих змін співставні з фізико-хімічними показниками грітій олії.

Одержані спектральні дані співставляли з такими заміряними показниками: йодним (І. ч.), анізидиновим (АН. ч.) числами, питомим поглинанням за довжині хвилі 232 нм; вмістом окислених жирних кислот, нерозчинних в петролейному ефірі (%ОЖК).

Таблиця 5.5

Віднесення смуг в ІЧ-спектрі олії соняшникової рафінованої [213]

Хвилове число, см^{-1}	Інтенсивність $E1\%_{1\text{см}}$	Віднесення смуги
820	0,34	$\nu_{\text{O}=\text{O}}$ гідропероксидів
890	0,57	
968	0,68	$\delta_{\text{C-H}}$ в транс $-\text{CH}=\text{CH}-$
1090	3,10	$\nu_{\text{C-O}}$ складних ефірів
1150	6,55	
1223	2,75	
1367	1,88	$\delta_{\text{C-H}}$ в групах CH_3
1451	3,67	$\delta_{\text{C-H}}$ в групах CH_2
1640	0,29	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ненасичених жирних кислот
1740	15,19	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ тригліцеридів
2856	11,18	$\nu_{\text{C-H}}$ в групах CH_2
2953	21,71	
2947 (вигин)	9,25	$\nu_{\text{C-H}}$ в групах CH_3
3008	3,58	$\nu_{\text{C-H}}$ в цис $-\text{CH}=\text{CH}-$

У спектрі початкової олії присутні характеристичні смуги валентних ν і деформаційних δ коливань, властиві жирам (табл. 5.5).

Смуга ізольованого транс-етиленового зв'язку $-\text{CH}=\text{CH}-$ виражена дуже слабо, тобто олія практично вільна від продуктів елаїднізації, а основним типом ненасиченості є цис-подвійні зв'язки, смуга $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ яких за 3008 см^{-1} досить інтенсивна ($T\%=50$; $A=0,301$; $E1\%_{1\text{см}}=3,58$). Смуги $\nu_{\text{O}=\text{O}}$ гідропероксидів в інтервалі $820\ldots 890 \text{ см}^{-1}$ дуже слабкі, що відповідає досить низькому пероксидному числу початкової олії (0,06% йоду).

Тривала високотемпературна дія на соняшкову олію приводить до зміни характеристик ряду смуг її ІК-спектрів, які наведено у табл. 5.6. Аналіз даних таблиці дозволяє виявити динаміку термічних перетворень соняшникової олії. Як видно з таблиці 5.6 у грітій олії збільшується, особливо після 18 ч нагріву, вміст жирних кислот з ізольованим транс-етиленовим зв'язком: величина A_{968} зростає від 0,420 до 0,523.

Джерелом утворення цих ізомерів є олеїнова кислота, тобто спектр реєструє елаїднізацію, супроводжуючу термоокислення олії.

Аналогічний процес в залишках лінолевої кислоти приводить до появи спряжених дієнових транс-транс ізомерів, смуги яких при 988 см^{-1} виявляються після 6 ч нагріву олії.

По методу Fujita M., Suzuki ін. розраховували вміст транс-ізомерів в олії, що досліджується. Визначали величини пропускання (T) в спектрах

грітій олії aa', вв', cc' відповідно при 970, 1000 і 1104 см⁻¹. Використовуючи одержані дані, знаходили вміст транс-ізомерів. Числові значення цих величин приведені у табл. 5.7.

Таблиця 5.6

**Зміна ІЧ-спектрів соняшникової олії після
контрольного нагріву (2%-ний розчин в CCl₄) [203]**

Тривалість нагріву τ, год.	Пропускання, T, %, полос			Ширина смуги C=O				Інтенсивність, A□ I ₀ смуг		
	3475 см ⁻¹	3530 см ⁻¹	3620 см ⁻¹	d 50		d 60		968 см ⁻¹	2857 см ⁻¹	3008 см ⁻¹
				см ⁻¹	%	см ⁻¹	%			
0	8,0	7,0	95,0	0,0	100,0	108,0	100,0	42,0	93,9	30,1
6	7,6	7,0	94,8	3,3	103,7	113,3	104,9	43,2	100,0	30,8
12	86,5	95,0	92,0	97,3	108,1	116,0	107,4	43,8	100,4	30,1
18	86,0	93,5	90,3	102,0	113,3	117,3	108,6	44,4	96,3	28,0
24	84,7	92,0	90,0	103,3	114,8	120,0	111,1	46,9	95,1	26,4
30	83,8	90,5	88,6	104,7	116,3	121,3	112,3	48,2	95,5	24,8
36	82,6	89,0	87,0	106,7	118,6	124,0	114,8	52,3	99,1	24,7

Таблиця 5.7

**Вміст транс-ізомерів з ізольованим транс-етиленим зв'язком
в грітій соняшниковій олії (по його ІЧ-спектрам)**

Тривалість нагріву, год	Пропускання, T %			Вміст транс-ізомерів, %
	aa' 970 см ⁻¹	bb' 1000 см ⁻¹	cc' 1104 см ⁻¹	
0	84,1	85,5	54,3	2,1
6	81,3	83,0	53,4	2,5
12	79,9	82,5	47,1	3,0
18	78,5	81,5	52,0	4,1
24	77,0	80,5	51,0	4,9
30	64,0	70,0	35,3	6,0
36	52,7	63,0	22,8	9,2

Присутність транс-ізомерів в початковій соняшниковій рафінованій олії в основному є слідством автоокислення, яке також супроводжується частковою ізомеризацією цис-ненасичених жирних кислот. Як видно з таблиці 5.7 транс-ненасиченість соняшникової олії, залишаючись загалом незначною, під час нагріву її зростає з 2,1% у негрітій олії до 9,2% у грітій 36 год олії. Причина в тому, що під час термоокислення і термopolімеризації витрачаються, перш за все, активніші цис-ненасичені зв'язки, але в рослинній олії їх так багато, що на всьому протязі нагріву їх

достатньо і для часткової ізомеризації у транс-форми, руйнування яких запізнюється порівняно з руйнуванням цис-ізомерів.

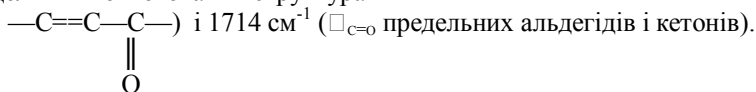
У міру зростання кількості транс-ізомерних форм, знижується вміст кислот з нативною цис-ненасиченістю, і смуга 3008 см^{-1} ослабляється. Під час нагріву пропускання (Т %) смуги 3008 см^{-1} росте з 50,0 у початковій олії до 56,6 після 36 годин нагріву (рис.5.5 а), що відповідає зниженню інтенсивності в одиницях оптичної щільності А від 0,301 до 0,247. Тим самим ілюструється руйнування під час нагрівання цис-структур олеїнової, лінолевої і ліноленової кислот. Зміна цис-ненасиченості добре характеризується співвідношенням інтенсивності двох полос – A_{3008}/A_{2856} (табл. 5.8), оскільки смуга 2856 см^{-1} постійна по інтенсивності і служить внутрішнім стандартом [194]. Дотримується тісна кореляція між йодним числом (Y) і величиною A_{3008}/A_{2856} (табл. 5.8). Коефіцієнт кореляції (r) для цих двох показників рівний 0,963, а рівняння регресії має вигляд $Y=487,958X - 20,766$. Це дозволяє визначати йодне число олії по його ІЧ-спектру.

Таблиця 5.8

Взаємозв'язок змін ряду характеристик соняшникової олії під час нагріву

Тривалість нагріву, год	$\frac{A_{3008}}{A_{2856}}$	Йодне число %I ₂	Анізидінове число, A ₃₅₀	% ОЖК	Екстинкція при 232 нм
0	0,321	138,67	6,63	0,09	3,78
6	0,308	131,90	56,23	0,89	14,78
12	0,299	124,12	62,70	1,75	26,46
18	0,281	112,69	70,35	2,80	34,32
24	0,270	109,02	74,50	3,53	36,41
36	0,249	105,84	62,28	5,14	42,67

Помітні зміни зазнає смуга 1740 см^{-1} (рис. 5.5, б). На її короткочастотному плечі спостерігається розширення за рахунок смуг вторинних продуктів окислення — альдегідів, кетонів і вільних кислот, чії смуги ($\square_{C=O}$) займають інтервал $1690\ldots 1720\text{ см}^{-1}$ [214]. Розширення утворюється в основному за рахунок смуг (вигинів) при 1690 см^{-1} ($\square_{C=O}$ в непередельних кон'югованих структурах



Структури $-C=C-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-$ можуть відповідати як непередельним

альдегідам і кетонам, так і α , β -ненасиченим кислотам, але вміст останніх в початковій олії маловірогідний. Ширина смуги ($\square_{\text{C=O}}$ (d) (табл. 5.6) служить характеристикою рівня накопичення в олії вторинних продуктів окислення [196]. Ширину смуги $\square_{\text{C=O}}$ вимірювали за величиною пропускання $T=50$ і 60% , відповідні показники d_{50} і d_{60} залежать від тривалості термічної дії, що дозволяє прослідкувати кінетику окислення олії.

Слабка кореляція між шириною d смуги $V_{\text{C=O}}$ і анізидиновим числом $-\gamma=0,781$ (табл. 5.8) - не є несподіваною, оскільки анізидинове число - тест переважно на α - і β -ненасичені альдегіди, а в розширення смуги $\text{p}_{\text{C=O}}$ вносять внесок і альдегіди іншої будови, і кетони, і кислоти.

Істотні зміни спектрів спостерігаються у області валентних коливань $\text{N}_{\text{O-H}}$ $3400\ldots 3700\text{ см}^{-1}$ (рис. 5.5 б). Тут виявляються три смуги: 3475 см^{-1} (зв'язана міжмолекулярним водневим зв'язком спиртова група OH), 3530 см^{-1} (незв'язана карбоксильна група COOH), 3620 см^{-1} (незв'язана спиртова група). Як видно з табл. 5.6, всі три смуги посилюються в процесі нагріву олії, що відповідає накопиченню неповних гліцеридів і окісполук (смуги 3475 і 3620 см^{-1}) і вільних кислот (3530 см^{-1}). Залежність інтенсивності вказаних смуг від тривалості контрольного нагріву носить лінійний характер.

Зняття спектрів розчинів олії з точною концентрацією дозволяє кількісно оцінити залежність інтенсивності перерахованих смуг від тривалості нагріву і інших показників. У таблиці 5.9 приведені результати кореляційних розрахунків для цих величин.

Таблиця 5.9

**Кореляційний зв'язок характеристик ІЧ—спектрів
соняшникової олії з її фізико-хімічними показниками під час
контрольного нагрівання**

X	Y	Коефіцієнт кореляції	Рівняння регресії
A3008/A2856	Йодне число	0,963	$Y=487,958X - 20,766$
$d_{50}, \text{ см}^{-1}$	Анізидинове число	0,781	$Y=2,939X - 235,022$
τ , год	$E_{1\text{см}}^{1\%} 3475$	0,959	$Y=0,001X+0,105$
τ , год.	$E_{1\text{см}}^{1\%} 3530$	0,956	$Y=0,002X+0,018$
τ , год.	$E_{1\text{см}}^{1\%} 3620$	0,948	$Y=0,002X+0,038$
$E_{1\text{см}}^{1\%} 3475$	$E_{1\text{см}}^{1\%} 232$	0,889	$Y=676,504X-54,920$
$E_{1\text{см}}^{1\%} 3530$	$E_{1\text{см}}^{1\%} 232$	0,894	$Y=474,073X+2,914$
$E_{1\text{см}}^{1\%} 3620$	$E_{1\text{см}}^{1\%} 232$	0,924	$Y=495,838X-8,279$
$E_{1\text{см}}^{1\%} 3475$	% ОЖК	0,956	$Y=92,449X-8,751$
$E_{1\text{см}}^{1\%} 3530$	% ОЖК	0,957	$Y=64,509X-0,833$
$E_{1\text{см}}^{1\%} 3620$	% ОЖК	0,924	$Y=63,048X-2,053$

Рівень кореляції між інтенсивністю смуг валентних коливань гідроксильних груп з тривалістю нагріву (τ), вмістом зв'язаних дієнових структур ($E1\%_{1\text{см}}$ при 232нм) і окислених жирних кислот (% ОЖК) достатньо високий. Для всіх вказаних пар коефіцієнт кореляції (r) перевищує значення 0,90. Рівняння регресії дозволяють швидко визначити показники термічного окислення олії по її ІЧ-спектру.

5.4.2 Зміни в соняшниковій рафінованій олії під час жаріння картоплі у виробничих умовах

У 1973 г на Харківській плодоовочевій базі була встановлена потокова лінія смаженої картоплі (ПЛЖК) [215]. У жарильну ванну лінії завантажуються 1000 кг олії і постійний рівень її підтримується автоматично. Температура олії 130 °С. Олія постійно відкачується на фільтри і підігріта в змішувачу повертається в жарильну ванну. Результати контролю зміни якості соняшникової олії при випробуваннях цієї лінії показані в таблиці 5.10.

Таблиця 5.10

Показники якості соняшникової рафінованої олії при жарінні картоплі на лінії ПЛЖК [216]

Дата	Тривалість жаріння, год	Вміст ОЖК, %	Вміст заліза, мг/кг
31.05	0	0,40	1,0
1.06	3,5	1,51	2,0
4.06	5,5	1,74	4,0
5.06	8,0	1,84	10,0
6.06	13,0	2,44	18,0
7.06	15,5	2,77	22,0
8.06	19,0	2,91	27,5

З таблиці видно, що вміст токсичних вторинних продуктів окислення різко зріс вже після першого дня нагріву і перевищив допустиму межу. Одночасно швидкими темпами збільшувався і вміст в олії заліза – активного каталізатора окислювальних процесів. З'ясувалося, що для збільшення зачеплення смаженої картоплі з вивантажуваним конвеєром останній був обмотаний дротом з чорної сталі. Вона і з'явилася джерелом заліза і причиною високої швидкості окислювальних процесів. Коли ж обмотка конвеєра була виконана з неіржавіючої сталі, швидкість окислення олії істотно знизилася: протягом 18 днів роботи лінії олія залишалася придатною для подальшого використання.

5.4.3 Порівняльне вивчення термостійкості бавовняної рафінованої і бавовняної салатної олій під час гідротермічної дії

У різних країнах світу виробляється і широко застосовується у виробництві кулінарної продукції і в харчовій промисловості бавовняна олія. Проте вона характеризується порівняно високим вмістом насичених кислот, і як наслідок, високим вмістом дінасичених-мононенасичених гліцеридів: 13,0...13,2 %. Це призводить до того, що за 6...10⁰ С вона починає каламутніти, а за 0⁰ С повністю застигає. Ця властивість обмежує застосування бавовняної олії у виробництві консервів, майонезів, салатів і іншої аналогічної продукції. Численні дослідження були присвячені розробці технології відділення твердої фракції бавовняної олії і отримання продукту, що застигає при мінусових температурах, який одержав назву «Салатна олія» [9, 217-223].

У основі різних методик фракціонування бавовняної олії лежить один з двох методів – виморожування або переестерифікація, причому виморожування краще застосовувати двоступінчасте:

- перша кристалізація за температури 6⁰ С з виділенням 5...7% найбільш тугоплавкої фракції (температура плавлення 35...40⁰ С) із зниженою харчовою цінністю, оскільки в її складі знаходяться мила, воски, смоли;

- друга кристалізація при температурі 2,5...3,5⁰ С з виділенням 12...18% твердої фракції (т.пл.19...21⁰ С), яка знаходить застосування у виробництві кулінарних жирів.

Салатна олія містить на 3...5 % менше насичених кислот і, відповідно, більше лінолевої, ніж та бавовняна, з якої вона одержана (таблиця 1.1). Нижче наводяться дані про порівняльну термостійкість хлопкової (початкової) і бавовняної салатної олії. П'ять зразків салатної олії вироблені в лабораторії МІНГ (нині – РЕА) ім. Г.В.Плеханова, один зразок (№3) – на Ферганському оліє-жировому комбінаті.

Олію протягом 30 хв розігрівали в дюралюмінієвій судині до 170⁰ С і потім протягом 4-х годин продовжували нагрів, пропускаючи через олію водяну пару в кількості 2,28 кг/год., що відповідає кількості води, що виділяється при виготовленні хрусткої картоплі. Нагрів продовжували 3 дні, температуру на рівні 170⁰ С підтримувалася за допомогою контактного термометру.

Зміни якості олії контролювалися по широкому колу показників [223], зупинимося на зміні вмісту ОЖК (табл. 5.11).

З таблиці видно, що обидві олії значно окислювалися за час експерименту. Особливо значно вміст ОЖК зріс в другому зразку початкової бавовняної олії. Але у цього зразка до нагріву були найвищі перекисне (0,83 % I₂) і кислотне (0,33 мг КОН/г) числа, що свідчить про процес самоокислювання, що глибоко зайшов, в цьому зразку.

Одночасно видно, що всі зразки салатної олії виявилися стійкішими

до гідротермічної дії, чим відповідні зразки початкової бавовняної. Вище наголошувалося, що стійкість жиру до окислення залежить від його жирнокислотного складу, вміст в ньому природних антиокислювачів, а також ініціаторів і каталізаторів окислення і від ряду інших чинників. В даному випадку був усунений вплив всіх чинників, зв'язаних з сортовими особливостями насіння і умовами отримання і зберігання бавовняної олії.

Таблиця 5.11

Зміна вмісту вторинних продуктів окислювальної сополімеризації під час контрольної гідротермічної дії

Олії і зразки	Дні нагріву			
	0	1	2	3
Бавовняна рафінована				
Зразок 1	0,39	1,15	1,72	2,07
Зразок 2	0,39	1,35	2,08	3,12
Зразок 3	0,57	1,21	1,89	2,91
Зразок 4	0,46	1,12	1,74	2,26
Бавовняна салатна				
Зразок 1	0,37	0,92	1,21	1,75
Зразок 2	0,42	1,29	1,37	2,30
Зразок 3	0,58	1,05	1,57	2,05
Зразок 4	0,42	1,02	1,40	1,86

Відмінності в жирнокислотному складі цих двох видів олій є слідством фракціонування: салатна олія збагачується лінолевою кислотою, в ній знижується відносний вміст насичених кислот. Ці зміни в складі повинні були б, привести до зниження стійкості до окислення салатної олії. Але дані багатократних досліджень не підтвердили такого припущення, навпаки, результати експерименту довели, що накопичення вторинних продуктів окислення в салатній олії відбувається з меншою швидкістю, ніж в початковій бавовняній рафінованій. Очевидно, в даному випадку зробили вплив інші чинники, що гальмують окислювальні процеси в салатній олії або прискорюють їх в початковій.

Природні антиоксиданти роблять істотний вплив на стійкість жирів до окислення при тривалому зберіганні. Рослинна олія (з великим вмістом природних антиоксидантів) стійкіше під час зберігання, чим тваринний жир з рівним йодним числом за однакових умов зберігання [148]

У бавовняній рафінованій олії містяться природні антиоксиданти-токоферолі [143,149,223] та інші [225]. Проте, при температурах жаріння вплив природних антиокислювачів не може бути істотним, оскільки в літературі є вказівки, що в цих умовах вони швидко руйнуються [226]. До того ж, за наслідками наших досліджень (таблиця 5.12) [223], у всіх

шести зразках салатної олії токоферолів менше, ніж у відповідних початкових оліях, а в твердій фракції — більше. Отже, розчинність токоферолів в олії зменшується зі зниженням температури.

Дані таблиці 5.12 в поєднанні з літературними відомостями про швидке руйнування природних антиоксидантів за високих температур дозволяють укласти, що ні токофероли, ні інші антиокислювачі не пояснюють причини більшої стійкості до термічного окислення салатної бавовняної олії.

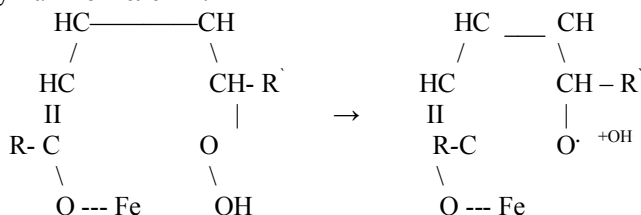
Таблиця 5.12

Розподіл токоферолів під час фракціонування бавовняної олії, міліграм%

Зразки	1	2	3	4	5	6
Початкова олія	83,8	64,3	92,4	94,8	81,8	78,2
Салатна олія	78,2	60,5	89,8	80,5	77,4	76,5
Тверда фракція	95,4	71,7	104,4	102,6	—	86,7

Ми припустили, що це явище викликане зменшенням в процесі отримання салатної олії вмісту в ньому речовин, що сприяють окисленню.

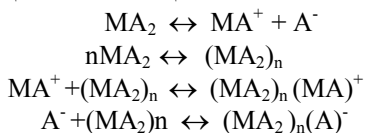
Вище (п.5.1) відмічена проокислювальна дія слідів важких металів змінної валентності. Каталіз окислення жирів ними вивчався багатьма дослідниками [150, 227-238]. Tappel [150] дійшов висновку, що в жирах присутні комплекси заліза і міді з лінолеат-пероксидом, а Cooney [229] припустив існування координаційних комплексів між залізом і вторинними продуктами окислення:



Цей комплекс може утворювати радикалів і прискорювати окислення, не відщеплюючи залізо. Це підтверджується побічно тим, що по-перше, інактиватори металів не проявляють своєї дії в нагрітих жирах, а по-друге, тим, що звільнення металів починається услід за руйнуванням гідроперекисів. Отже, метали і гідроперекиси повинні бути якимсь чином асоційовані у формі гідроперексид-металевих комплексів.

Ingold [231] вважає вірогідним, що в чистих жирах концентрація вільних іонів металів надзвичайно мала. Встановлено, що солі важких

металів і органічних кислот в неполярних розчинниках (чисті жири — злегка полярні) асоціюються в міцели по схемі:



де: М — метал,

А — кислотний радикал.

В результаті утворення міцел другий ступінь іонізації неможливий.

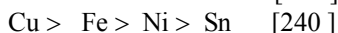
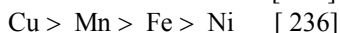
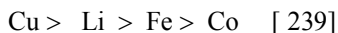
Окрім утворення міцел, солі жирних кислот металів можуть асоціюватися в особливі хімічні комплекси, що містять дві і більш молекул солі [227]. На метали, зв'язані в координаційні комплекси, низька іонізуюча сила чистих ліпідів не діє.

Важкі метали можуть бути присутніми також у вигляді елементів під час зберігання жирів в металевих резервуарах. Такі метали стають активними лише в розчиненому стані.

У відсутності води розчинення металів органічними кислотами залежить від наявності кисню, пероксидних радикалів і самих перекисів [231].

Угі відзначає [237], що найбільш активними каталізаторами є ті метали, які міняють свою валентність передачею одного електрона. Серед таких металів найбільшу увагу дослідники приділяють міді і залізу.

Деякі дослідники склали на основі експериментів ряди каталітичної активності металів:

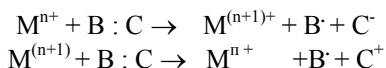


За даними одних авторів [149, 236], сумісна присутність в маслах декількох металів підсилює їх каталітичну дію, інші [236] виявили це не у всіх випадках. Встановлено, що різні метали і їх комбінації неоднаково впливають на різні жири [234,235,236].

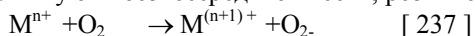
Каталітична активність металів виявляється при дуже низьких концентраціях їх в маслах: мідь — при 0,05 мкг/г, заліза і марганцю—при 0,6 мкг/г, хрому - при 1,2 мкг/г і т.п. [171]. Звичайно ж вміст їх вище за ці концентрації: навіть в ретельно очищеній лінолевій кислоті містилося 0,21 мкг/г міді [237].

Під час рафінування олій вміст металів в них знижується [235]. Але якщо рафінування проводиться в залізних апаратах, то в оліях може збільшитися вміст заліза: товарна рафінована соєва олія (12 зразків) містила в середньому заліза 0,90 мкг/г, а нерафінована—0,19 мкг/г. Під час фритюрного жаріння, на думку Bates [194], також можлива реакція між жирними кислотами і металом устаткування.

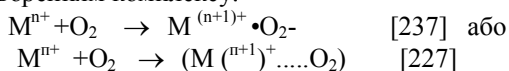
Висловлено декілька гіпотез про механізм дії слідів важких металів. Було вивчене пряме окислення різних органічних речовин іонами металів в їх вищому і нижчому валентному стані. Запропоновані наступні схеми [135, 231]:



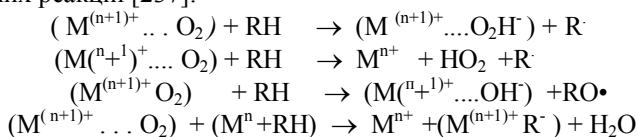
$B : C$ може бути гідроперекисом, альдегідом, ненасиченим вуглеводнем. Багато авторів вважають, що каталізatori реагують тільки з гідроперекисами [232,233]. Проте, є багато даних про те, що метали можуть ініціювати ланцюг утворення радикалів і у відсутності гідроперекисів, активуючи безпосередньо кисень, розчинений в субстраті:



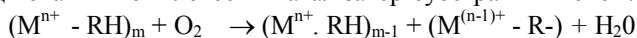
а швидше — з утворенням комплексу:



Останній активований комплекс може дати більше різноманітність подальших реакцій [237]:



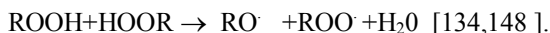
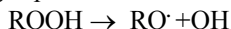
Heaton and Uri [230] висловили припущення, що проходить також реакція між асоційованим комплексом «каталізатор-субстрат» і киснем:



Ingold [231] вважає, що немає достатніх підстав для того, щоб віддати перевагу якій-небудь одній з цих реакцій.

Вплив металів на розвиток ініційованої ланцюгової реакції, може бути, інгібіторний, оскільки встановлено, що вільні радикали у присутності важких металів трохи менш активні, чим радикали, одержані термічним розпадом гідроперекисів; перші виявляють велику стереоспецифічність в реакціях з олефінами, кетонами, ефірами і т. д., чим другі [231].

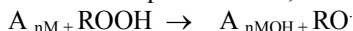
Розпад гідроперекисів у відсутності металів відбувається двома шляхами — одно- і бімолекулярним:



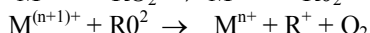
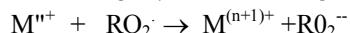
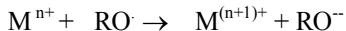
Обидва процеси ендотермічні, і ступінь ендотермічності змінюється. Коли ж вивчався процес розпаду гідроперекисів в природних ліпідах, виявилось, що енергія активації одномолекулярного процесу менша, ніж його ендотермічність. У звичайних умовах цього не може бути, отже, процес каталізується домішками і, зокрема, слідами металів [231];



Енергія активації цього процесу складає лише 1/3 від енергії термічного розпаду, що не каталізується. Реакція зображена за участю іона, але оскільки іони, можливо, не залучаються до процесу, то, очевидно, утворюється новий полярний зв'язок, а не гідроксил-іон:



І, нарешті, метали можуть обривати ланцюгові реакції, переводячи вільних радикалів в іони:



Іони реагують з H^+ або OH^- , і ланцюг обривається [231].

Денісов і Емануель [227] вважають, що у багатьох випадках дія каталізатора пов'язана з початковим періодом розвитку окислювального процесу. Taufel [236] виявив, що присутність в метилолеате заліза надавала каталітичну дію як на ранніх, так і на пізніх стадіях окислення.

Таким чином, вплив слідів важких металів на окислення ліпідів є результат участі їх у ряді реакцій, що грають роль прискорюючу або таку, що інгібує. У переважній більшості випадків результат виявляється прискорюючим і лише в особливих випадках - інгібіторним [231]. Так, зразки яловичого жиру, відібрані з пізніших стадій процесу витоплення (тобто, що довше знаходилися у контакті з металевим устаткуванням), були менш стійкі під час зберігання [149].

Зберігання зразків рослинних олій в жерстяній тарі привело до швидшого зіркнення, чим зберігання в скляній. У першому випадку і вміст заліза в оліях після зберігання був вищий [153]. Наявність великої поверхні зіткнення олій з металом сприяє виникненню окислювальних процесів [174]. Образи вершкового масла, що швидше понизили свої органолептичні показники під час зберігання, містили більше міді [152]. Оливкова і соєва олії, звільнені від металів за допомогою катіонообмінної смоли, були стійкішими до окислення, чим не оброблені таким чином [237].

Внесення металів в жири і рослинні олії скорочувало індукційний період окислення і прискорювало накопичення в них перекисів, сприяло появі сторонніх смаку і запаху [142,228]. При цьому на олію-сирець метали впливали менше, ніж на дезодоровану [145], соняшникова олія окислювалася швидше, ніж смалець при однаковій кількості введеної міді [234], різні поєднання металів неоднаково впливали на рапсову і соєву олію [236].

У літературі немає відомостей про розподіл слідів важких металів під час фракціонування бавовняних олій. Ми визначили вміст заліза, міді і марганцю в трьох зразках початкової бавовняної рафінованої олії і

салатної олії і твердої фракції, що з них одержані. Вміст заліза визначений і в тугоплавкій фракції.

Вміст заліза визначали полярографічним методом [237], вміст міді і марганцю—методом нейтронного активаційного аналізу [238]. Суть цього методу полягає в тому, що досліджувані зразки, що містять ту або іншу кількість нерадіоактивного елементу опромінюють в потоці теплових нейтронів, а потім заміряють наведену активність, яка представляє міру вагової кількості шуканого елементу. Одночасно з пробою за тих же умов опромінюють еталон відомого складу і по співвідношенню активностей цих двох об'єктів обчислюють вагову кількість елементу.

Результати визначення вмісту металів представлені в таблиці 5.13.

Таблиця 5.13

Вміст важких металів в досліджуваних оліях [239]

Метали	Зразки					
	№4		№5		№6	
	мкг/г	% від початкової	мкг/г	% від початкової	мкг/г	% від початкової
Залізо						
Початкова олія	8,6	100,0	5,30	100,0	Невловимі сліди	
салатна олія	7,3	84,8	4,65	87,5	- « -	
тверда фракція	14,6	170,0	7,67	145,0	7,7	
тугоплавка фракцій	16,3	189,6	8,60	162,5	-	
Мідь						
Початкова олія	0,78	100,0	0,47	100,0	0,07	100
салатна олія	0,50	64,0	0,36	76,5	0,02	28,6
тверда фракція	0,93	120,0	0,95	202,0	0,05	71,4
Марганець						
Початкова олія	0,58	100,0	0,51	100,0	Невловимі сліди	
салатна олія	0,26	45,0	0,25	49,0	-	
тверда фракція	0,88	152,0	0,75	147,0	Сліди	

З таблиці видно, що зразки початкової бавовняної олії відрізнялися один від одного за вмістом металів досить значно: від неувловлюваних

слідів до 8,6 мкг/г заліза і 0,58 мкг/г марганцю і від 0,07 до 0,78 мкг/г міді. Очевидно, це результат впливу ґрунтових особливостей в районах зростання насіння, способу отримання олій і умов його зберігання.

Крім того, з таблиці видно (і це найбільш важливо), що в зразках салатної олії вміст металів у всіх випадках виявився меншим, ніж у відповідних зразках початкової бавовняної. У твердій і тугоплавкій фракціях, навпаки, вміст металів підвищується. Це явище можна пояснити приведеними вище відомостями про форму присутності металів в жирах (див. стор. ...). Комплексні з'єднання металів з вторинними продуктами окислення жирів, мила важких металів і їх комплекси мають вищу температуру плавлення і питому вагу і тому під впливом низької температури і центрифугування накопичуватимуться в тугоплавкій і твердій фракціях.

Одержані дані про розподіл важких металів дозволяють укласти, що тверда фракція, що одержується при двоступінчастому виморожуванні, буде більш високоякісною не тільки по своєму складу, але і по стійкості до окислення. В цьому відношенні двоступінчасте фракціонування є переважним.

Для аналізованих зразків початкових і салатних олій термостатичним методом (нагрів в чашках Петрі) були визначені кінетичні криві наростання перекисних чисел. Аналіз результатів дослідження дозволяє встановити наступну залежність: чим більше відрізняються за вмістом металів початкова бавовняна і одержана з неї салатна олії, тим більше відмінність і в швидкості накопичення в них перекисів. Так, зразок №4 салатної олії, в якому зниження вмісту металів було найбільшим, сильніше відрізнявся від початкового і по стійкості до окислення; зразок же № 6, що дуже мало відрізнявся по кількості металів, володів практично однаковою стійкістю до окислення з початковим.

На підставі отриманих результатів представляється очевидним, що в першу чергу фракціонуванню повинні піддаватися бавовняні олії, що довго зберігалися в металевих резервуарах, оскільки при тривалому зберіганні в них можуть накопичитися метали, внаслідок чого стійкість їх до окислення знизиться. Одержані ж з них салатні олії, по-перше, будуть багатше на лінолеву кислоту, а по-друге, як показали наші дослідження, будуть стійкішими до окислення.

Таким чином, проведені експерименти дозволяють укласти, що зниження вміст заліза, міді і марганцю в салатній олії, в порівнянні з початковою бавовняною, є одним з чинників, сприяючих підвищенню її стійкості до окислення.

З метою перевірки можливості переходу певної кількості заліза з матеріалу жарильного устаткування, ми провели наступний модельний експеримент [223]. Початкова і салатна олії (зразок № 6) нагрівали за 170° С протягом 10 годин в чавунній (чавун сірий) і сталевій (неіржавіюча

сталь марки 18М-9Т) судинах. У обох судинах відношення маси олії до його поверхні, а отже, і інтенсивність взаємодії олії з повітрям було однаковим.

У грітих оліях визначали вміст металу і продуктів окислення, нерозчинних в петролейному ефірі (% ОЖК). Результати аналізів представлені табл. 5.14. З неї видно, що під час нагріву в олію переходить залізо в кількостях, що перевищують ті, при яких виявляється його каталітична дія. Причому, на ці кількості матеріал апаратури робить певний вплив: з чавунної судини в олію переходить більше заліза, ніж із сталевого.

Таблиця 5.14

Вплив матеріалу посуду і виду олії на кількість заліза, що переходить в олію під час жаріння

Вид олії	Вміст заліза, мкг/г	% ОЖК
Початкова бавовняна негріта	—	0,29
гріта в чавунній судині	2,43	1,64
гріта в сталевій судині	1,93	1,03
Салатна бавовняна негріта	—	0,27
гріта в чавунній судині	2,25	1,11
гріта в сталевій судині	1,38	0,77

У іншому дослідженні [239] в чавунній і сталевій судинах нагрівали соняшникову олію і жир *фритюрний*. Обидва жири в чавунній судині за одних і тих же умов окислювалися більшою мірою. Отже, при конструюванні жарильних апаратів необхідно приділяти серйозну увагу вибору металу або захисним покриттям поверхонь, дотичних з гарячим жиром.

Таким чином, дослідження показали, що:

- вміст важких металів (заліза, міді, марганцю) - каталізаторів окислювальних процесів - в салатній олії нижче, а в твердій фракції вище, ніж в початковій бавовняній рафінованій олії;

- чим значніше зменшується в олії вміст важких металів в результаті виморожування, тим істотніше підвищується стійкість до окислення салатної олії. Отже, нижчий вміст заліза, міді і марганцю в салатній бавовняній олії є одним з чинників, що сприяють її більшій стійкості до

окислення в порівнянні з початковою бавовняною олією, не дивлячись на великий ступінь ненасиченості салатної;

- з матеріалу жарильного устаткування (чавун і неіржавіюча сталь) в олію переходить залізо в кількості, достатній для прояву його каталітичної активності. Чим більше заліза переходить в олію, тим більше вторинних продуктів окислення в них накопичується при нагріві;

- матеріал жарильної апаратури робить вплив на кількість заліза, що переходить в олію, отже, вибору металу при конструюванні апаратів або захисним покриттям поверхонь, дотичних з нагрітою олією, необхідно приділяти серйозну увагу.

5.4.4 Порівняльне дослідження рослинних олій під час виготовлення хрусткої картоплі в лабораторних умовах

Для приготування хрусткої картоплі були використані перші два зразки початкової бавовняної рафінованої олії та зразки салатної олії, що були одержані з неї, і два зразки соняшникової рафінованої олії.

Жаріння проводилося протягом трьох днів по 7 год в день з щоденним доливом свіжої олії замість витраченої і відібраної для аналізів. Температура олії доводилася до 175 °С, завантажувалася картопля, температура при цьому знижувалася, але потім знов піднімалася до 170 °С. Готова картопля вивантажувалася, температура знов доводилася до 175 °С і завантажувалася нова партія картоплі. Співвідношення між фритюром і картоплею, що одночасно завантажувалася, було 15 : 1 (по масі).

У таблиці 5.15 показані результати аналізів проб, відібраних в кінці кожного дня.

Таблиця 5.15

Зміна вмісту ОЖК (%) в оліях, що досліджувалися, під час жаріння хрусткої картоплі в лабораторних умовах [224]

Олії і зразки	Д н і ж а р і н н я				Збільшення за 3 дні	
	0	1	2	3	Абсолютне	Відносне
Соняшникова рафінована	0,64	0,72	0,77	0,92	+ 0,29	у 1,44 рази
Зразок 1	0,35	0,39	0,46	0,60	+ 0,25	у 1,70 рази
Зразок 2						
Бавовняна рафінована						у 1,80 рази
Зразок 1	0,39	0,46	0,58	0,70	+ 0,31	у 2,08 рази
Зразок 2	0,39	0,52	0,68	0,81	+ 0,42	
Бавовняна салатна						у 1,68 рази
Зразок 1	0,37	0,45	0,48	0,62	+ 0,25	у 1,76 рази
Зразок 2	0,42	0,49	0,55	0,74	+ 0,32	

З таблиці видно, що абсолютні і відносні зміни показника у салатних оліях менше, ніж у початкових бавовняних, тобто салатна олія була стійкішою до термічної дії, чим початкова бавовняна, і під час жаріння хрусткої картоплі в лабораторних умовах.

Цікаво відзначити, що у соняшникових олій показник окислювального псування змінився у меншій мірі, чим у бавовняних рафінованих.

Порівнюючи дані таблиць 5.15 і 5.11, можна бачити, що під час жаріння картоплі олій за один і той же період окислюються у меншій мірі, чим при контрольному нагріві.

5.4.5 Зміни, що відбуваються в рослинних оліях під час жаріння хрусткої картоплі у виробничих умовах

У 1963 р. на фабриці - заготівельній № 5 Пролетарського району м. Москви вступила в дію потокова механізована лінія фірми R. Kellie по виробництву хрусткої картоплі. На лінії здійснювалася підготовка картоплі в камерах акліматизація, миття, очищення, доочистка, нарізка, промивка, обсушування, жаріння її, охолодження і розфасовка готового виробу. Жарильна камера була виготовлена з неіржавіючої сталі, в ній за допомогою насоса забезпечувалася постійна циркуляція олій. Нагрівалася олія в змійовику газовими пальниками. Температура олій на початку камери 160 °С, у кінці - 165°C підтримувалася автоматично (довжина камери - 4 м). Тривалість жаріння 3,5 хвилини. В кінці робочого дня олія швидко охолоджувалася в теплообмінниках з водяною сорочкою і перекачувалася в резервуар з неіржавіючої сталі. Коефіцієнт змінюваності олій за 24 год роботи лінії рівний 1.

Результати аналізів відібраних проб олій показані в таблиці 5.16 [223].

Таблиця 5.16

Зміна якості олій при жарінні хрусткого картоплі на потоковій механізованій лінії

Тривалість жаріння, діб	Вміст ОЖК %, у оліях	
	бавовняній	соняшниковій
0	0,50	0,34
15	1,32	0,84
20	1,30	0,66
25	1,28	0,81
30	1,40	0,90
35	1,50	0,64
40	1,55	0,54
45	—	0,77
50	—	0,75

З таблиці видно, що вміст вторинних продуктів окислювальної сополімеризації, нерозчинних в петролейному ефірі (% ОЖК) в соняшниковій олії за 50 днів роботи збільшився в 2,2 разу, а в бавовняній за 40 днів – в 3,1 разу. В процесі роботи машини на її частинах, дотичних з олією і парами, що видаляються системою вентиляції, утворюється оксидна плівка. Виявилось, що при використанні соняшnikової олії така плівка утворювалася швидше.

Органолептичні показники обох олій залишалися задовільними протягом всього періоду жаріння, хоча за вмістом ОЖК бавовняну олію слід було замінити вже через 15 діб.

Цікаво відзначити, що зміна показника не була безперервною, як при жарінні картоплі в лабораторних умовах. Стандарт США наказує в цьому випадку фритюр теж замінювати.

5.4.6 Вивчення термоустойчивості жирів під час жаріння виробів з тісту у виробничих умовах

Серед фритюрної продукції підприємств харчування значну питому вагу складають вироби з тісту. Вони виробляються в спеціалізованих і неспеціалізованих підприємствах і мають великий попит.

Щоб встановити глибину фізико-хімічних змін, що відбуваються в жирах під час жаріння виробів у виробничих умовах, відбирали проби в підприємствах харчування м. Харкова. Серед підприємств були студентські і заводські їдальні, пирогові і пончикові, кулінарні цехи харчокомбінатів і комбінату харчування. Продукція, що виробляється, – піріжки, пампушки, чебуреки.

При відборі проб заміряли температуру жиру, у відібраних пробах визначали кількість вторинних продуктів окислювальної сополімеризації фотоколориметричним методом [192, 201]. Одночасно з фритюрними жирами відбирали проби негрітих жирів, в яких визначали показники окисленості (кислотне і перекисне число, % ОЖК).

Виміри температур показали, що, як правило, жири розігрівають до 203...208 °С. Вище указувалося, що це – неприпустимо високі температури, сприяючі швидкому окисленню і полімеризації жирів. Результати визначення хімічних показників представлені в таблицях 5.17...5.18 [246].

З таблиці видно, що жири, що поступали в підприємства, значно відрізнялися один від одного по ступеню окисленості: разом із зразками, що містили менше 0,5% ОЖК і мали низькі перекисне і кислотні числа, були зразки, що містили вторинних продуктів окислення більше 0,7% і мали перекисні числа вище 0,1% I₂. Це відобразилося на швидкості окислення таких зразків при жарінні піріжків (табл. 5.19).

Таблиця 5.17

**Показники якості жирів, що використовувалися
у підприємствах харчування**

Зразки жирів	Показники якості		
	Перекисне число, % I ₂	Кислотне число, мг КОН/ г	% ОЖК
Соняшникова нерафінована олія			
Зразок 1	0,068	2,77	0,54
Зразок 2	0,082	2,13	0,74
Зразок 3	0,072	1,78	0,49
Зразок 4	0,054	2,69	0,54
Зразок 5	0,169	2,30	0,54
Зразок 6	0,069	2,35	1,15
Зразок 7	0,260	2,69	0,85
Жир кулінарний <i>український</i>			
Зразок 1	0,068	0,35	0,74
Зразок 2	0,55	2,13	1,06
Зразок 3	0,050	0,22	0,00
Жир кулінарний <i>білоруський</i>	0,110	0,34	0,88
<i>Сало рослинне</i> + соняшникова олія (1:1)	0,107	1,45	0,76
Жир <i>білоруський</i> + соняшникова олія (1: 1)	0,012	1,57	0,38
Жир кулінарний <i>фритюрний</i>	-	1,68	1,20
Жир свинячий + соняшникова олія (1:1)	0,030	4,80	0,81

З таблиці видно, що глибина фізико-хімічних змін в жирах була різною, але у всіх випадках характеризувалася посиленням окислення жирів у міру нагрівання. Вміст вторинних продуктів окислення і сополімеризації, нерозчинних в петролейному ефірі, через 1 годину після початку процесу жаріння досягло величин від 0,43% до 2,10%, через 2 години вміст їх в більшості жирів перевищило допустимий рівень і знаходилося в межах 0,95...3,04%. Слід підкреслити, що такий темп окислення фритюрних жирів є дуже високим, оскільки технологічний процес продовжується звичайно не менше трьох – шести годин.

У деякому керівництві можна зустріти рекомендацію контролювати якість фритюрних жирів по кислотному числу. Наші дослідження показали, що зміни кислотних чисел різних зразків не підкоряються загальній закономірності: у одних зразків кислотні числа збільшувалися в

процесі жарення, у інших – зменшувалися. Експерименти, що проводилися біологами в інших наукових установах, не показали прямого зв'язку між зміною кислотного числа і дією жирів на організм. Таким чином кислотне число не може характеризувати придатність жирів для жаріння.

Яка ж причина такого швидкого окислення жирів? Відомо, що швидкість окислення жиру залежить від виду його і ступеня свіжості. При аналізі даних таблиці 5.18 ми відзначили, що жири значно відрізнялися один від одного по ступеню окисленості, і ті зразки, які були сильно окислені ще до жаріння, швидко прийшли в непридатність під дією нагріву (зразок 6 соняшникової олії) і навпаки (жир *український*).

Таблиця 5.18

Зміна вмісту в жирах сумарної кількості продуктів окислювальної сополімеризації, нерозчинних в петролейному ефірі %, під час жаріння пиріжків

Зразки жирів	Вміст продуктів окислення,% (% ОЖК)			
	До нагріву	Після жаріння пиріжків на протязі		
		1 години	2 годин	3 годин
Соняшникова олія				
Зразок 1	0,74	1,46	1,70	-
Зразок 2	0,49	0,74	1,12	-
Зразок 3	0,54	0,85	3,04	-
Зразок 4	0,71	0,77	0,95	-
Зразок 5	0,88	0,98	-	0,98
Зразок 6	1,15	-	2,59	-
Жир кулінарний <i>український</i>	0,00	0,43	-	0,81
Жир кулінарний <i>білоруський</i>	0,88	0,96	-	2,10
<i>Сало рослинне</i> + соняшникова олія (1: 1)	0,76	-	-	1,12
Жир <i>білоруський</i> + соняшникова олія (1: 1)	0,38	-	1,19	1,36
Жир свинячий + соняшникова олія (1: 1)	0,81	1,64	-	2,24

Надходження в підприємства харчування жирів, що містять високий відсоток ОЖК пояснюється тим, що відповідно до ГОСТ [247] ступінь окисленості жирів контролюється тільки по величині кислотного числа. Приведені факти показують, що одного цього показника недостатньо для висновку про ступінь окисленості жирів. До такого висновку прийшли і

білоруські учені, які запропонували ввести в ГОСТи показник «перекисне число». Ми вважаємо, що в ГОСТи слід ввести показник «сумарна кількість продуктів окислення і сополімеризації, нерозчинних в петролейному ефірі», оскільки для цього показника встановлений взаємозв'язок з дією жиру на організм. Величина цього показника не повинна перевищувати у свіжих жирів 0,5 %.

Таблиця 5.19

**Накопичення вторинних продуктів окислення в жирах
залежно від металу жарильної ванни, % [245]**

Тривалість год	нагріву,	М е т а л		
		Чавун	Алюміній	Сталь
Соняшникова олія, t = 170 ⁰ C				
0		0,32	0,32	0,32
5		1,33	0,89	0,95
10		1,54	1,25	1,13
15		1,78	1,46	1,33
20		1,90	1,73	1,62
Жир <i>фритюрний</i> t= 170 ⁰ C				
0		0,62	0,62	0,62
5		1,42	1,37	1,13
10		1,82	1,87	1,77
15		1,96	1,95	1,86
20		2,09	2,01	1,94
Жир <i>український</i> , t = 170 ⁰ C				
0		0,25	0,25	0,25
5		0,96	0,85	0,64
10		1,38	1,16	1,12
15		1,88	1,37	1,41
20		2,08	1,58	1,60

Швидкість окислення жирів під час фритюрного жаріння в значній мірі залежить від того, в якому апараті воно проводиться, від того, наскільки апарат відповідає сучасним технологічним вимогам.

Однією з таких вимог є оснащення апарату автоматичним регулятором температури. Вище указувалося, що температура жиру не повинна перевищувати 190^0 C . Уручну підтримувати температуру на рівні $160...170^0 \text{ C}$ без значних коливань неможливо. Основним апаратом, в якому проводять виготовлення пиріжків в підприємствах харчування малої і середньої потужності є електросковорода або жаровня. Вони не мають не тільки автоматичного регулятора температури, але навіть термометра. Температуру жиру кухарі визначають на око і, як показали виміри, жир

дуже часто розігрівається до 203...208°C. Особливо сильно перегрівається жир в кустарних наплитних деках. У них олія, що мала хороші показники якості до нагріву - 0,57 % вторинних продуктів окислення - виключно швидко приходить в непридатність: через 1 годину після початку жаріння в ньому містилося вже 2,1 % цих речовин при нормі 1 %. Отже, виготовлення фритюрної продукції в наплитних деках повинно бути категорично заборонено. Електросковороди і жаровні теж є невідповідними апаратами для фритюрного жаріння.

Вітчизняною промисловістю випускаються автомати для жаріння пиріжків. І хоча вони ще нездійснені, автоматичне регулювання температури і інші конструктивні достоїнства дозволяють уповільнити швидкість окислення жиру: у соняшниковій нерафінованій олії кількість вторинних продуктів окислення перевищує 1 % тільки після 28 годин жаріння пиріжків. Окислення жирів прискорюється під впливом металів із змінною валентністю — міді, заліза, марганцю і інших. В процесі жаріння з матеріалу жарильної ванни в жири може переходити залізо. Кількість заліза, що перейшло в жир і, отже, швидкість окислення останнього, залежать від матеріалу жарильної ванни (таблиця 5.19).

З таблиці видно, що у всіх жирів швидкість окислення в чавунній ванні була найбільшою, а в сталевій — найменшою. Отже, найбільш придатним матеріалом для конструювання фритюрниць є неіржавіюча сталь. На швидкість окислення жирів впливають також нерівномірність температурного поля жарильної поверхні, яка в свою чергу, залежить від способу обігріву жиру в жарильній ванні (через проміжну стінку, через проміжний теплоносій, безпосереднім зануренням ТЕНів в жир), наявність холодної зони або постійної фільтрації жиру, наявність захисного кожуха, що запобігає доступу повітря до розігрітого жиру і інші конструктивні особливості апаратів.

Якщо жарильна ванна апарату обігрівается газovým полум'ям або електричними нагрівачами, розміщеними під її днищем, середня температура всіх поверхонь ванни досягає 234,5⁰ С, тобто шар жиру, що безпосередньо контактує з поверхнями ванни, дуже сильно перегрівається, внаслідок чого прискорюються всі процеси псування жирів. Аналогічний результат і у тому випадку, коли ТЕНи занурені в жир: температура їх поверхні також вище 230⁰ С. Якнайкращі умови створюються, коли ванна обігрівается за допомогою проміжного теплоносія: температура стінок ванни всього на 10⁰ С вище за температуру фритюру [182].

Разом з недоліками технологічного і технічного порядку, на якості фритюрної продукції негативно позначаються і деякі організаційні чинники. Найкрупнішим недоліком організаційного порядку є те, що масове виготовлення фритюрної продукції проводиться в дрібних і середньої потужності підприємствах харчування. Через відсутність в таких підприємствах лабораторії процес фритюрного жаріння в них фактично не

контролюється. Це приводить до відміченого вище факту, коли для фритюрного жаріння використовуються жири порівняно сильно окислені, які слід було б використовувати для інших процесів. Відсутність лабораторного контролю робить можливим використання жиру, що вже досяг допустимої межі окисленості. Мати ж власні лабораторії можуть тільки крупні спеціалізовані підприємства. У крупних підприємствах економічно доцільною буде і установка могутнього жарильного устаткування.

Іншим недоліком є використання для фритюрного жаріння соняшникової нерафінованої олії, тоді як промисловість виробляє спеціальні фритюрні жири.

5.4.7 Термостійкість жиру Прима

Дослідження чотирьох товарних зразків жиру *прима* порівняно з соняшниковою нерафінованою олією показало, що в результаті чотиригодинного контрольного нагріву їх при 170 °С відсоток ОЖК у всіх зразках жиру Прима збільшився більшою мірою, чим у олії соняшниковій (табл.5.20).

Таблиця 5.20

Зміни в жирі *прима* під час термічної дії [248]

Зразки жирів	Вміст ОЖК, %	
	До нагріву	Після нагріву (t=170 °C, τ=4 год)
Жир <i>прима</i>		
Зразок 1	0,71	1,22
Зразок 2	0,67	1,29
Зразок 3	0,74	1,40
Зразок 4	0,36	0,62
Олія соняшникова		
Зразок 1	0,50	0,88
Зразок 2	0,57	0,85
Зразок 3	0,60	0,95
Зразок 4	0,47	0,98

Цей результат декілька несподіваний, оскільки для жиру «Прима» характерний вищий вміст насичених кислот, які окислюються повільніше ненасичених. Проте, відомо, що нерафіновані олії звичайно містять природні антиокислювачі, практично відсутні в саломасе і тваринних жирах, що входять до складу жиру «Прима».

Крім того, три зразки жиру «Прима» характеризувалися дуже високим вмістом перекисів в початковому стані, а перекиси є активними каталізаторами окислювальних процесів в жирах. Очевидно, дія цих двох чинників, особливо — останнього, і сприяло порівняно швидкому окисленню жиру «Прима». У тому випадку, коли ступінь первинної окисленої жиру «Прима» була невисокою (зразок 4), він показав порівняно велику стійкість до окислення.

Таким чином:

1. Товарні зразки жиру кулінарного «Прима» в більшості випадків характеризувалися високою первинною: окисленістю величина перекисних чисел у них дорівнювала 0,16...1,19 %.

2. Товарні зразки жиру кулінарного «Прима» показали високу схильність до окислення порівняно з соняшниковою нерафінованою олією при високотемпературному нагріві ($t=170\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau=4$ год.).

3. Основною причиною цього є висока окисленість жиру ще до нагріву, оскільки зразок, що характеризується порівняно невисоким перекисним числом, добре зберігає свої якості при тепловій дії.

4. Проведені дослідження показують: щоб вирішити питання про кулінарне використання жиру «Прима», необхідно лабораторним шляхом встановити ступінь його окисленості. Жир з невисоким перекисним числом і низьким вмістом вторинних продуктів окислення можна рекомендувати для використання в процесах фритюрного жаріння; зразки ж жиру з високим перекисним числом доцільно використовувати для одноразового жаріння продуктів.

5.4.8 Вивчення термоустойчивості жиру «Фритюрний»

Термостійкість жиру «Фритюрний» вивчалася порівняно з соняшниковою рафінованою олією. Жири для досліджень одержували на Харківському жиркомбінаті. За показниками якості жири відповідали вимогам стандартів. Жири нагрівали в судині з неіржавіючої сталі при температурі $180\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$. На постійному рівні температура підтримувалася за допомогою контактного термометра. Питома поверхня нагріву складала $1,4\text{ см}^2/\text{г}$. Нагрів здійснювали протягом 24 годин (3 дні по 8 годин). У таблиці 5.21 показані результати дослідження жирів. Видно, що жир *фритюрний* показав вищу термостійкість, чим олія соняшникова рафінована.

Таблиця 5.21

Вплив термічної обробки на зміну якості жиру *фритюрний* [248]

Тривалість нагріву, год	Вміст ОЖК, %	
	Жир <i>фритюрний</i>	Олія соняшникова
0	0,215	0,221
8	0,830	1,722
16	1,342	2,384
24	2,216	3,294

5.4.9. Вивчення термостійкості рижкової олії

5.4.9.1 Загальні відомості

Разом з розширенням посівів традиційної олійної культури - соняшнику, в Росії освоюються нові і такі, що не одержали в колишні роки визнання культури.

Так, в 40-60-і роки в Західному Сибіру, Поволж'є вирощувалася олійна рослина сімейства хрестоцвітних – рижок. Він перспективний в районах ризикованого землеробства, мало ушкоджується шкідниками,

трохи вражається хворобами, незалежно від метеорологічних умов дає гарантований урожай.

Характерною відмінністю сімейства хрестоцвітних (рапс, гірчиця і ін.) є вміст в насінні тиогликозидів, амінокислот, що містять сірку, і карбонової ерукової кислоти (C22:1). З'єднання сірки знижують харчову цінність олій, що виділяються з цього насіння, додають їм гіркий присмак, специфічний запах, зменшують стабільність їх під час зберігання [249, 250]. Є також відомості про несприятливу дію на організм людини ерукової кислоти, тому вміст її в харчових оліях не повинен перевищувати 5% від загальної маси жирних кислот [251]. Селекціонерами низки країн (Росія, Канада, Франція) виведені сорти, наприклад, рапсу з пониженим вмістом ерукової кислоти і тиогликозидов при одночасному підвищенні маслянистості насіння і врожайності [7, 250,252]. У Росії в 1991 р. на ріжкове масло затверджені технічні умови [253]. Характеристика ріжкового масла приведена в таблицях 1.1 і 1.2.

5.4.9.2 Контрольний нагрів олії

У таблиці 5.22 показане зміна вмісту ОЖК в ріжковій олії при контрольному нагріві (180 °С, 24 ч).

Видно, що всі три зразки характеризувалися низьким вмістом вторинних продуктів окислення до нагріву. Гранично допустимого рівня цього показника – 1% - вони досягли після 12 годин нагріву. Порівняно з соняшниковою олією (табл.4.3) окислювальні процеси в ріжковому маслі розвиваються повільніше.

Таблиця 5.22

Характеристика змін, що відбуваються в ріжковій олії при контрольному нагріві [254]

Тривалість нагріву, ч	Зразки масла		
	1	2	3
0	0,09	0,14	0,16
6	0,67	0,61	0,73
12	0,96	1,02	1,08
18	1,07	1,14	1,20
24	1,15	1,18	1,23

5.4.9.3 Зміни в ріжковому маслі під час жаріння картоплі у лабораторних умовах

Картоплю, нарізану брусками, смажили за тих же умов, при яких здійснювали і контрольний нагрів. Постійна дія вологи, що випаровується з продукту, інтенсифікувала процес гідролізу олії: за 24 ч кислотне число виросло в 2,4 разу, тоді як при контрольному нагріві воно змінювалося хвилюподібно і до кінця нагріву було навіть менше первинного.

Істотніше змінилося і бензидинове число олії. Можна припустити, що більша кількість продуктів гідролізу сприяла і утворенню альдегідів.

Вміст же вторинних продуктів окислювальної сополімеризації під час жаріння картоплі збільшувався повільніше, ніж при контрольному нагріві. Ця закономірність наголошувалася і при жарінні виробів в інших жирах.

5.4.9.4 Розробка жирової композиції на основі рижкової олії [10]

Рижкова олія, особливо нерафінована, володіє незвичним специфічним смаком і ароматом. В той же час в кулінарній практиці широко використовується прийом створення композицій з рослинних і тваринних жирів для фритюрного жаріння виробів з різних продуктів. Такі композиції дозволяють усунути недоліки, властиві кожному з компонентів окремо:

- уповільнити темп окислювальних процесів, характерний для рослинних олій;

- одержати вироби, придатні до вживання в їжу як в гарячому, так і в холодному вигляді, що неможливо, якщо як фритюр використовується тільки тваринний жир, оскільки при охолодженні виробів він застигає і додає їм неприємний сальний присмак.

Щоб згладити незвичні властивості рижкової олії на її основі була розроблена композиція з яловичим жиром. З метою оцінки смакових достоїнств виробів, смажених в рижковій олії, і вибору оптимального співвідношення її і яловичого жиру була проведена дегустаційна нарада фахівців. На дегустацію були представлені пампушки і картопля, смажені в рижковому маслі і в суміші рижкового масла і яловичого жиру в співвідношеннях 2 : 1, 1 : 1 і 1 : 2.

Заздалегідь була розроблена оціночна шкала відповідно до інструкції по жарінню виробів у фритюрі [192]. Середньоарифметичні результати бальних оцінок органолептичних показників якості виробів, виставлених десятима дегустаторами, показані в таблиці 5.23.

З таблиці видно, що обидва вироби, смажені в різних жирових композиціях, одержали високу органолептичну оцінку. Проте у виробах, що приготовано в суміші рижкового масла і яловичого жиру, узятих в співвідношеннях 1 : 1 і 1 : 2, не відчувалися зовсім або були слабо виражені незвичні присмак і запах рижкового масла, і вироби одержали максимальну кількість балів.

На підставі проведених досліджень розроблена інструкція по використанню рижкового масла в масовому живленні [255].

Таблиця 5.23

Органолептична оцінка смажених виробів

Продукт, що обсмажується	Склад ф р и т ю р у			
	Рижкова олія	Суміш рижкової олії з яловичим жиром		
		2 : 1	1 : 1	1 : 2
Картопля	4,2	4,4	4,8	5,0
Пампушки	4,0	4,3	4,7	4,8

5.4.10 Дослідження термостійкості пальмової олії

При дослідженні термоокислення пальмової олії встановлено [11], що відсутня кореляція між змінами показника заломлення і в'язкості з кількістю ОЖК, що утворилися, тобто ці два показники не можна застосовувати для контролю придатності пальмової олії для подальшого використання як фритюр. Добре корелює з відсотком ОЖК екстинція при 232 нм (табл. 5.24)

Таблиця 5.24

Зміни вмісту ОЖК і інтенсивності поглинання при 232 нм під час контрольного нагріву пальмової олії

Тривалість нагріву, діб	Вміст ОЖК, %	Питоме поглинання $E1\%_{1\text{ см}}$ при 232 нм
0	0,037	0,06
1	5,18	0,27
3	5,39	0,30
5	12,35	0,57

Одночасно в експерименті на щурах встановлено, що патологічні зміни внутрішніх органів починаються при вмісті в пальмовій олії 0,88 % ОЖК, а не при 1 %, як у інших жирів: зміни в печінці характеризуються збільшенням в розмірах печінкових кліток, появою в цитоплазмі гранул білкової природи; зазначається набряклість підслизового шару в шлунку, появлене ділянок розволокнення в м'язовій оболонці; спостерігаються зміни в дванадцятипалій кишці і товстому кишечнику.

6 СТАБІЛІЗАЦІЯ ФРИТЮРНИХ ЖИРІВ

Питанням підвищення термостійкості фритюрних жирів, уповільнення небажаних процесів в них завжди приділялося багато уваги. Різноманітні способи, використовувані для цих цілей можна класифікувати на хімічні, фізико-хімічні і фізичні.

До хімічних методів стабілізації фритюрних жирів можуть бути віднесені *способи, засновані на інгібуванні ланцюгової реакції окислення*, зокрема, застосування природних і штучних антиокислювачів. У попередньому розділі показано, що природні антиокислювачі самих жирів (наприклад, токоферолі рослинних олій) при температурах фритюрного жаріння швидко інактивуються і істотного впливу на швидкість окислення фритюру не надають. В той же час антиокислювачі, що містяться в продуктах, що обсмажуються, і впливають на фритюр при обсмажуванні кожної нової партії виробу, встигають проявити свою дію: всі дослідники відзначають, що при жарінні продуктів фритюр повільніше окислюється, ніж при контрольному нагріві.

До фізико-хімічних методів відносять [177] *застосування таких добавок, які утворюють плівку на межі розділу фаз – жир і повітря*, - і характеризуються термостабільністю і інертністю. До таких добавок відносяться кремнійорганічні полімери, наприклад, поліметилсилоксанові рідини (ПМС). Під час нагріву соняшникової олії ($t = 180 \pm 2$ °C, $\tau = 50$ год) з додаванням ПМС різних марок в кількості 0,007 % до маси олії швидкість накопичення ОЖК була в 4,6...6,9 разів менше, ніж при контрольному нагріві [178].

До фізичних способів уповільнення небажаних окислювальних і полімеризаційних процесів у фритюрі відносяться обмеження *доступу повітря до поверхні гарячого жиру*. У простому випадку, коли апарат закривається негерметично кришкою, під нею утворюється парова «подушка» за рахунок вологи, що випаровується з продукту, що обсмажується. Ця пара в деякій мірі перешкоджає доступу повітря, але дуже трохи.

Більший ефект досягався, якщо над поверхнею жиру створювалася «подушка» з інертного газу – CO₂, азоту. Так в жирі, нагрітому в атмосфері азоту, відсоток ОЖК збільшився за 40 годин з 0,55 до 0,60, тоді як в контрольному зразку він збільшився до 2,5 % [182].

Сповільнюються окислювальні процеси і при вакуумуванні простору над розігрітим жиром. У таблиці 6.1 показані зміни, що відбуваються у фритюрі під час нагріву у вакуумі.

Таблиця 6.1

**Зміни показників якості жиру український
під час нагріву під різним тиском ($t=180^{\circ}\text{C}$) [183]**

Тривалість нагріву, год	Тиск					
	атмосферний		- 500 мм рт.ст.		- 700 мм рт.ст.	
	К.ч.	% ОЖК	К.ч.	% ОЖК	К.ч.	% ОЖК
0	0,342	0,90	0,342	0,90	0,342	0,90
5	0,408	1,70	0,390	1,50	0,370	1,38
10	0,453	2,20	0,425	2,00	0,390	1,61
15	0,485	2,52	0,434	2,20	0,400	1,93
20	0,510	2,74	0,436	2,36	0,395	2,03
25	0,525	2,90	0,425	2,50	0,388	2,13
30	0,534	2,96	0,404	2,56	0,370	2,21

За даними таблиці абсолютно виразно простежується вплив вакуумування на збільшення вмісту вторинних продуктів окислення: чим глибший вакуум, тим повільніше зростає їх кількість.

Отже, коли технічні рішення при конструюванні жарильних апаратів ухвалені з урахуванням технологічних чинників, створюються умови для уповільнення небажаних процесів у фритюрі (табл. 6.1).

Спираючись на отримані результати, була розроблена конструкція вакуумної жарильної машини безперервної дії [252], в якій був передбачений ряд принципово нових конструкторських рішень (рис.6.1).

Так, жаріння виробів в ній організовується в дві стадії – короткочасне обсмажування в жирі за температури $170...180^{\circ}\text{C}$ і досмажування в жарильній шафі. Це дозволяє скоротити час дії вологи, що випаровується з продукту, на жир.

Для запобігання деформації напівфабрикату, що поступає у ванну, завантажувальне пристосування виконане у вигляді золотникового розподільного механізму. Жаріння здійснюється занурювальним способом, що також прискорює процес. Для видалення надлишків жиру з обсмажених виробів в перевантажувальній лопатці є отвори, через які жир стікає в холодну зону. У машині передбачена флотаційна установка для безперервного очищення жиру від дрібних частинок і суспензій в процесі жаріння.

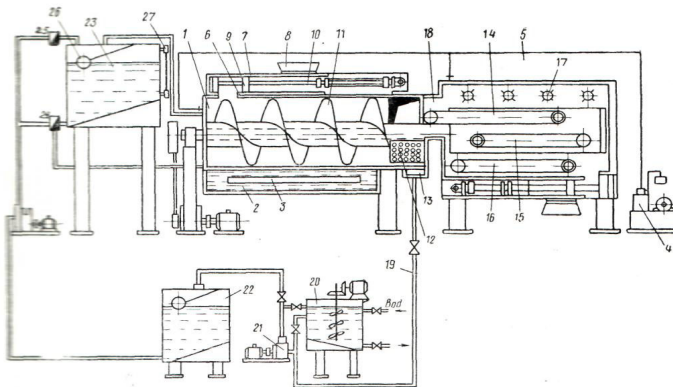


Рисунок 6.1 – Схема вакуумної жарильної машини безперервної дії

1 – жарильна ванна; 2 – гріюча сорочка; 3- блок ТЕНів; 4 – насос вакуумний; 5- додаткова жарильна ванна; 6 – кришка ванни; 7 – пристрій для завантаження; 8 – бункер; 9 – поршні; 10 – шток; 11 – шнек, що транспортує; 12 – розвантажувальна лопатка; 13 – «холодна зона»; 14, 15, 16 – конвектори; 17 – інфра-червоні випромінювачі; 18 – канал, що сполучає ванну з камерою; 19 – дренажний пристрій; 20 – електрофлотатор; 21 – насос; 22 – проміжний бак; 23 – резервний бак; 24 – трубка із зворотним клапаном; 25; 26 – поплавцевий механізм; 27 – скляна масломірна трубка

Комбінований спосіб жаріння продуктів в двох середовищах реалізований і в пристрої для жаріння харчових виробів [257] (рис.6.2).

Обсмажування продукту здійснюється в секційній ванні з холодною зоною (кількість ванн не регламентується). У ванну продукт завантажується в сітчастій касеті. Після короткочасного обсмажування у ванні касета піднімається в жарильну шафу, де продукт остаточно доводиться до готовності і вивантажується. В результаті застосування цього пристрою сповільнюються небажані процеси у фритюрі, поліпшується якість виробів, скорочується питома витрата жиру і електроенергії на одиницю продукції

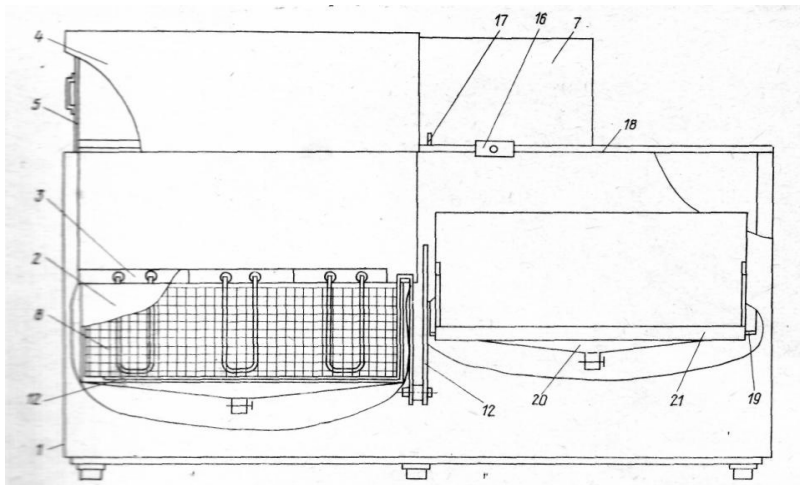


Рисунок 6.2 – Пристрій для жаріння харчових виробів

1 – станина; 2 – змінна ванна (місткість змінних ванн – 5, 10 і 15 л); 3 – блок тенів; 4 – духова шафа; 5- рухома торцева стінка шафи; 6 – що направляють; 7 – відкидні дверці; 8 – сітчасті носії; 9 – замок, що утримує двостулкове дно носія в закритому положенні; 10 – поворотний ригель; 11 – повідці ригеля; 12 – підйомник; 13 – поворотний важіль підйомника; 14 – штовхач; 15 – штирьовий майданчик; 16 – пристосування для горизонтального переміщення носіїв; 17 – підпружинений зуб; 18 – направляючі; 19 – забір готової продукції; 20 – відстійник; 21 – дверці передньої стінки.

7 РОЗРОБКА СПОСОБУ ОЧИЩЕННЯ ФРИТЮРУ

7.1 Аналіз існуючих напрямів очищення жирів

Для вирішення завдань продовольчого забезпечення населення в нашій країні необхідне не тільки збільшення виробництва продуктів харчування, підвищення їх якості і фізіологічної цінності, але і зниження втрат на всіх стадіях їх виробництва і споживання. Одним з раціональних шляхів заощадження продовольчих ресурсів є повторне використання відпрацьованих фритюрних олій після їх очищення.

Після досягнення вмісту вторинних продуктів окислення у фритюрі рівного 1% від маси олії фритюр повинен бути повністю замінений. Кількість відпрацьованої олії в окремих технологічних процесах досить значно. Так, під час жаріння пиріжків в автоматі АЖ-ЗП заміні підлягає 25...30 кг грітої соняшникової олії, при використанні фритюрниці ФЭ-20—12...14 кг. Це істотно збільшує вартість продукції і призводить до нераціонального використання харчових продуктів. Звідси ясно, що розробка технології очищення відпрацьованої фритюрної олії, прийнятної для виробничих умов підприємств харчування, представляє практичний інтерес.

Універсального прийому, який дозволив би відразу очистити жир від всіх різноманітних по своєму складу і структурі домішок, не існує. На практиці залежно від складу домішок, що містяться в жирі і від його призначення застосовується декілька послідовних операцій рафінування [258]. Всі відомі прийоми рафінування розділяються на наступні:

- механічні: відстоювання, фільтрація, центрифугування;
- фізико-хімічні: адсорбція, дезодорація, дистиляція;
- хімічні: гідратація, нейтралізація, етерифікація, окислення і відновлення.

Аналіз існуючих даних [259, 260] указує на те, що стадія адсорбції є практично у всіх технологічних процесах отримання або очищення рослинних олій.

Адсорбційні методи очищення і розділення газоподібних і рідких сумішей використовуються практично у всіх галузях промисловості. Способи очищення олій адсорбентами на основі природних дисперсних матеріалів застосовуються в масложировій промисловості. Сорбенти в основному є складними полімінеральними гірськими породами осадового походження, вельми непостійного складу, що складаються з різних глинистих мінералів. Останні належать до природних алюмосилікатів із загальною формулою: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Серед глинистих утворень важливе місце займають бентоніти, які володіють багатьма цінними властивостями, що обумовлюють їх широке застосування в самих різних областях народного господарства [185, 261].

Спосіб видалення забарвлюючих і інших речовин з рослинних олій шляхом адсорбції відомий давно. Спочатку як адсорбенти для очищення жирів і олій застосовувалося кістяне вугілля, а потім стали використовувати матеріали мінерального походження [260].

У олієжировій промисловості адсорбція включена як одна із стадій в загальному процесі рафінування жирів і олій. Головне її призначення— освітлення олій [258].

Moll W.E.[262] відзначає, що природні вибілюючі глини почали використовувати для очищення харчових олій ще в 19-му сторіччі. Потім перейшли до використання глин, активованих кислотами, але ці активовані глини неоднорідні за якістю і не забезпечують необхідного ступеня очищення олій. У 80-х роках 20-го століття знов встало питання про повернення до природних вибілюючих глин. Відмічено, що для підвищення їх якості потрібна незначна модифікація.

До адсорбентів олієжировій промисловості пред'являють цілий ряд вимог.

1. Сорбент повинен адсорбувати можливо більшу кількість домішок. Враховуючи виборчий характер адсорбції, у кожному окремому випадку доводиться підбирати відповідний сорбент, активний по відношенню до даного виду домішок.

2. Необхідно, щоб сорбенти володіли високою активністю і низької маслоємністю.

3. Сорбент повинен бути хімічно індиферентним по відношенню до олії, не повинен викликати в неї ніяких хімічних перетворень: окислення, розкладання, полімеризації, підвищення кислотності і т.д.

4. Сорбент не повинен додавати олії стороннього запаху і смаку.

5. Сорбент повинен легко відділятися від олії. Тонкий пилоподібний сорбент важко відокремити, з іншого боку активність сорбенту тим вище, чим більше його вільна поверхня. У зв'язку з цим необхідно підібрати такий ступінь роздроблення, при якому в достатній мірі виявляється активність сорбенту і в той же час легко досягається відділення його від масла відстоюванням або фільтруванням.

Вибілюча дія природних глин пояснюється наступними чинниками:

- звичайна фільтрація - механічне затримання глинами забарвлюючих домішок;

- селективна адсорбція, що є головним чинником;

- каталітична активність, що приводить до утворення продуктів більш адсорбованих [263].

Для підвищення сорбційної здатності природних глин використовують різні методи активації. Їх умовно можна розділити на дві групи:

— фізичні: термічна обробка, подрібнення і т.п.

— хімічні: обробка кислотами, лугами, солями. Активовані сорбенти по ефективності очищення в 3...5 разів перевершують природні сорбенти в природному стані.

Механізм адсорбції рослинних олій пов'язаний з природою адсорбенту і адсорбату. Вважають [260], що адсорбція домішок, що містяться в рослинних оліях протікає з переважанням поверхневих явищ, тобто в більшості випадків — це хемосорбційний процес. Велику роль в процесі адсорбції грає водневий зв'язок, що утворюється між сорбатом і алюмосилікатним скелетом. Певне значення при цьому має поверхнева вода.

Адсорбційні властивості природних мінералів, визначувані радіусом і об'ємом пір, величиною питомої поверхні, доступної для продуктів, що очищаються, є одним з основних чинників при очищенні або відбілюванні олій.

Крім того, властивості природних мінеральних сорбентів обумовлені вхідними в їх склад глинистими мінералами, органічними матеріалами, кількістю і складом обмінних іонів, водорозчинними солями і їх структурою. Під структурою в даному випадку слід розуміти розподіл компонентів породи по гранулометричному складу, формі частинок і їх просторовому розташуванню по відношенню один до одного, силам, що зв'язують частинки в агрегати [264].

Природні мінеральні сорбенти є в основному асоціати глинистих і інших мінералів. До них відносяться монтморрилонит (бентоніт), палигорскит, аттанульгіт, сеіпоніт, цеоліти, боксити, трепела, опоки і інші різновиди осадкових, вулканогенних і інших порід.

Активними центрами на поверхні природних мінеральних сорбентів є гідроксиди, обмінні катіони, атоми кисню на поверхні сколу частинок. Також слід приймати до уваги і наявність в глинах крипструктури, а також первинних і вторинних пір. Основним центром адсорбції природних мінеральних сорбентів є група гідроксидів, водень якої із-за його підвищеної рухливості додає глинам кислі властивості.

У Німеччині запропонований метод очищення жирів і олій від вільних жирних кислот, води, слизу, фосфатидів, фарбувальних, смакових і пахучих речовин шляхом обробки кристалічним алюмосилікатним цеолітом, що має діаметр пір від 3 до 15 Å°. Добрі результати отримані з цеолітами ряду X і Y. Очищення здійснюється перколяційним методом в розплаві або в розчині від 5 до 300 °C [265].

Активність ряду вітчизняних марок цеолітів по відношенню до ліпідних фракцій соняшникової олії вивчалася в московської філії ВНДІЖа [265].

У минулому столітті виконаний цілий ряд робіт по очищенню відпрацьованих фритюрних олій з метою їх повторного використання [266- 279].

У Білоруському державному університеті і науково-виробничому підприємстві «Экотэкс» [268] розроблений спосіб регенерації відпрацьованої рослинної олії під час обсмажування різних харчових продуктів в консервній промисловості. Він передбачає лужну нейтралізацію олії, промивку нейтралізованої олії і адсорбційну обробку. Як сорбент використовують порошкоподібний пектин в кількості 5...10 % від маси олії. Регенована запропонованим способом олія повторно використовується для обсмажування харчових продуктів на Узденському експериментальному заводі картоплепродуктів.

Запропонований спосіб регенерації відпрацьованих рослинних олій шляхом обробки їх водним розчином солей з подальшим відділенням домішок [270]. Проте тривалість обробки олій у такий спосіб складає 10...12 год, вихід регенованої олії — 75...85 %. Використання розчинів їдкого лугу високої концентрації призводить до гідролізу частини триглицеридів, що сприяє збільшенню втрат олії. Темнозabarвлені продукти окислення і полімеризації під час обробки цим способом віддаляються в незначному ступені. Регенована олія зберігає згріклий смак і запах.

Співробітниками Краснодарського політехнічного інституту з метою скорочення процесу, поліпшення якості олій і зменшення втрат вдосконалений цей спосіб регенерації відпрацьованих рослинних олій [271]. Як водний розчин солей використовується розчин тризаміщеної натрієвої солі фосфорної кислоти або суміші одно- і двохзаміщених натрієвих солей фосфорної кислоти в співвідношенні 1:1. Концентрацію розчину вибирають в межах 20...30%, температуру процесу — в межах 80...90 °C, а кількість розчину визначають залежно від кислотного числа початкової олії: при цьому перед обробкою олії промивають водним розчином куховарської солі.

Інша група авторів Краснодарського політехнічного інституту запропонувала спосіб регенерації відпрацьованої рослинної олії при обжарюванні овочів шляхом нейтралізації її при перемішуванні з подальшим відділенням від мильного шару, що відрізняється тим, що, з метою поліпшення якості регенованої олії, після відділення мильного шару нейтралізовану олію промивають розчином пектину концентрацією 1,5...1,8 % при співвідношенні олії до пектину 1,0...0,75:1,0 [272]. Використання розчину пектину для промивки дозволяє вивести з обробленої рослинної олії забарвлені продукти полімеризації, конденсації і окислення як олії, так і сировини, що обсмажувалася, багатой вуглеводами і іншими компонентами. Проте, під час очищення олії цим способом необхідно дуже чітко витримувати концентрацію розчинів пектину, оскільки 2%-ні розчини пектину важко приготувати у зв'язку з обмеженою розчинністю пектину у воді, а при зниженні кількості пектину, вживаного

для обробки, в олії спостерігається присутність мила, що неприпустимо для харчових олій [247].

Відомі способи регенерації відпрацьованої рослинної олії шляхом нейтралізації її газоподібним аміаком з подальшим відділенням мильного шару, що утворюється [277]; або шляхом обробки олії при підвищеній температурі вуглекислим амонієм або іншими легко дисоціюючими амонійними солями при перемішуванні з метою видалення акролеїну, а потім центрифугуванням олії для звільнення від твердих домішок [268].

Л.Є.Шевченко [278] запропонувала використовувати бінарну систему органічних розчинників різної полярності (екстракційний бензин – ізопропанол в об'ємному співвідношенні 1:1 в пропорції з олією, що очищується, 5:1. У систему крім того вводиться КОН в якості гідротропного агенту, що дозволяє одночасно з очисткою фритюру від продуктів термічного окислення, полімеризації і деструкції нейтралізувати і вільні жирні кислоти.

Всі вищенаведені способи регенерації відпрацьованих олій відрізняються багатостадійністю проведення процесу, використанням дорогих хімічних реагентів, застосування яких в підприємствах харчування як правило неприпустимо, необхідністю нагріву олії, неодноразовими промивками олії, що підвищують забрудненість стічних вод.

7.2. Адсорбційне очищення фритюру

Прагнення до удосконалення процесу регенерації відпрацьованої олії спонукає дослідників звертатися до економічного процесу адсорбційного очищення речовин. Йде активний пошук оптимальних адсорбентів.

Один із способів адсорбційного очищення передбачає обробку рослинних олій вуглецевим адсорбентом, одержаним з відходів виробництва карбиду молібдену. Адсорбент використовують в кількості 0,5...5% від маси олії при перемішуванні протягом 20...30 хв [275]. Можливе очищення рослинних олій шляхом обробки адсорбентом на основі активованих природних алюмосилікатів [276]. Пропонують також використовувати як адсорбент для відновлення з метою повторного використання відпрацьованої фритюрної олії крихту пінополістиролу.

Таким чином, можна відзначити, що останнім часом все більш актуальною стає проблема регенерації відпрацьованих фритюрних жирів і один з можливих шляхів її рішень полягає в застосуванні природних адсорбентів.

Нами розроблений спосіб очищення фритюру (соняшникова олія) за допомогою природного адсорбенту палигорскита черкаського [279]. На рис.7.1 показана технологічна схема очищення. Вихід очищеної олії складає 80%. Вміст вторинних продуктів окислення у фритюрі після очищення знижується більш ніж наполовину. Для повторного

використання очищену олію рекомендується змішувати з свіжою в співвідношенні 1:2. Це дозволяє зменшити витрати олії під час виготовлення продукції приблизно на 33 %. Розроблена і затверджена «Технологічна інструкція по регенерації термоокисленної соняшникової олії» [161].

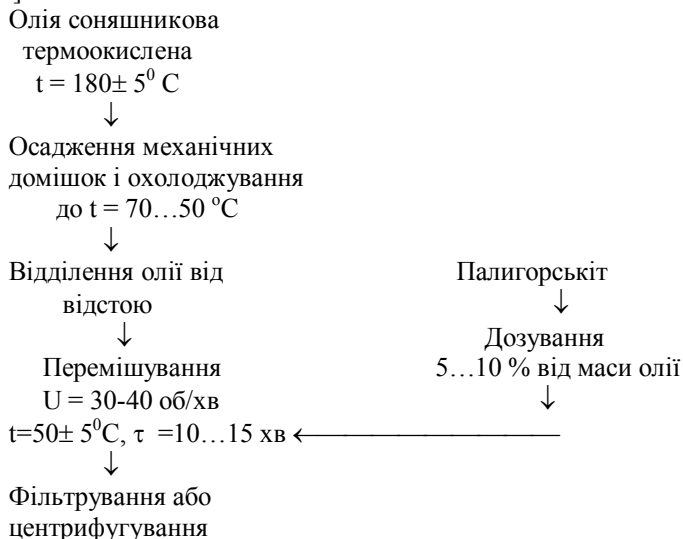


Рисунок 7.1 – Технологічна схема процесу очищення термоокисленної соняшникової олії

І.В. Симаковою [11] запропонований і запатентований спосіб очищення фритюру (пальмова олія) сумішшю природних адсорбентів – доломіту і опоки (патент РФ № 2218386 від 10.12.2003 р.)

А.С.Носовою вдосконалий цей спосіб: замість колонки очищення проводиться безпосереднім введенням адсорбенту у фритюр, що очищається, а для інтенсифікації процесу і легкого відділення адсорбенту від жиру застосовувалася дія ультразвуку (35 кГц) на нього [281].

8 МЕТОД ПРОГНОЗУВАННЯ ФРИТЮРНОЇ СТІЙКОСТІ РОСЛИННИХ ОЛІЙ

Вище було показано, що стійкість олій до високотемпературної дії значною мірою залежить від їх ступеня окисленості до нагріву: чим глибше зайшли процеси самоокислення в олії, тим швидше вона досягне допустимої межі термоокислення при використанні як фритюр.

З погляду забезпечення безпеки готової продукції для здоров'я споживачів важливо знати допустимий термін нагріву олії до початку технологічної операції, щоб своєчасно замінити жир. Для цього необхідно мати метод прогнозування.

На основі проведених експериментів був розроблений метод прогнозування фритюрної стійкості рослинних олій за допомогою номограм [282]. При цьому за базові показники були прийняті перекисне число, що характеризує початкові стадії окислення, і екстинкція грітої олії.

8.1 Методика побудови номограми термостійкості олій

На осі ординат Y_1 відкладають значення питомого поглинання олії, на осі Y_2 – значення перекисних чисел, на осі абсцис – тривалість нагріву в годинах.

Оскільки олія вважається непридатною для подальшого використання досягши питомого поглинання рівного 15, на осі Y_1 встановлюється це максимальне допустиме значення екстинкції. Через цю крапку проводиться лінія, паралельна осі абсцис. Точка перетину цієї лінії з віссю Y_2 відповідає величині перекисного числа рівної 0,1% I_2 , при якій олії також не допускаються до використання як фритюр.

Потім на номограмі будуються криві, що описують зміну питомого поглинання декількох зразків тієї або іншої олії, до перетину з лінією, відповідної граничним значенням екстинкції і перекисного числа. З точок перетину кривих з нею опускаються перпендикуляри до перетину з лінією з лініями, проведеними паралельно осі абсцис з точок ординати Y_2 , відповідних значенням перекисного числа того зразка олії, крива екстинкції якого використовується для побудови. Через одержані точки перетину проводиться калібрувальна крива, однією з точок якої є крапка з координатами (0,15).

Для визначення терміну фритюрної стійкості конкретного зразка олії на осі ординат Y_2 відкладають величину його перекисного числа, через цю крапку паралельно осі абсцис проводять пряму до перетину з калібрувальною кривою і з одержаної крапки опускають перпендикуляр на вісь абсцис. Набутого значення в годинах указуватиме через скільки годин даний зразок зробиться непридатним для подальшого нагріву, тобто фритюрну стійкість зразка.

На рисунках 8.1 і 8.2 показані номограми для визначення фритюрної стійкості ріжкової і соняшникової олій.

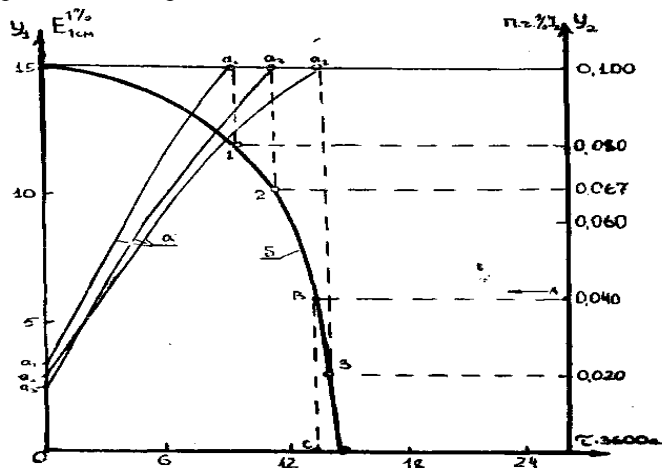


Рисунок 8.1 - Номограма для прогнозування термостійкості ріжкової олії

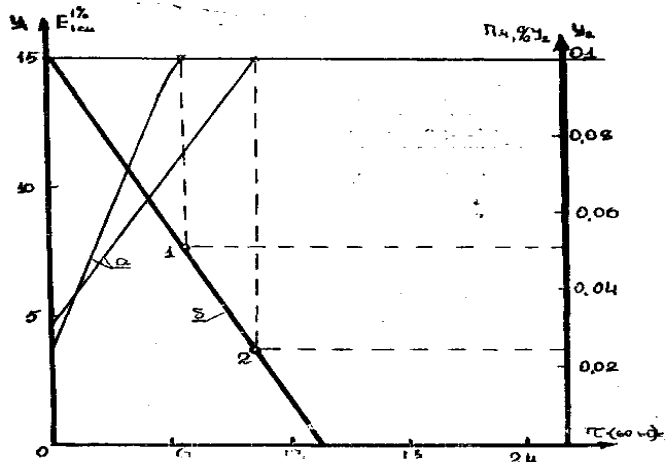


Рисунок 8.2 - Номограма для прогнозування термостійкості соняшникової олії

9 ТЕХНОЛОГІЯ КУЛІНАРНОЇ ПРОДУКЦІЇ ЕМУЛЬСІЙНОГО ТИПУ

Емульсії - дисперсні системи, утворені двома рідинами, що не змішуються, а механізм емульгування полягає в утворенні крапельок дисперсної фази в дисперсному середовищі і їх стабілізації в результаті адсорбції на їх поверхні присутнього в системі емульгатора [281].

Емульгуюча здатність емульгаторів залежить від їх природи, ступеня дисперсності, розчинності, швидкості утворення емульсії.

Максимальна кількість олії, яку можна ввести в емульсію залежить від концентрації емульгатора і ступеня його дисперсності. Вплив концентрації емульгатора на міцність емульсії при введенні тієї або іншої кількості олії дозволив знайти раціональні умови, при яких емульсія залишається стабільною [281].

Популярність холодних соусів, як приправи до холодних і гарячих страв, відкриває широкі можливості для збагачення раціонів харчування різних груп населення біологічно активними компонентами, зокрема антиоксидантам (каротиноїдами, токоферолами). Виробництво кулінарної продукції з додаванням жирів, збагачених каротиноїдами, не вимагає застосування додаткового технологічного устаткування як при промисловому виробництві, так і при виробництві на підприємствах харчування.

Ключовою технологічною стадією отримання холодних соусів є стадія попереднього емульгування, пов'язана з складними колоїдно-хімічними процесами, що протікають при одночасному введенні водної і олійної фаз. Характер протікання цих процесів залежить від різних чинників, зокрема від швидкості і черговості введення компонентів, інтенсивності їх перемішування, температури і т.д.

9.1 Технологія виробництва холодних соусів з використанням рослинної олії, збагаченої каротиноїдами моркви (РОЗКМ)

З позиції системного підходу до розробки технології холодних соусів з додаванням РОЗКМ розроблена параметрична модель технології (рис. 9.1). Вхідні параметри системи умовно ділять на зовнішні і внутрішні [35]. До зовнішніх чинників відносять температуру навколишнього середовища, відносну вологість повітря, час емульгування і гомогенізації і т.д. До внутрішніх параметрів відносять: температуру підготовчих операцій, змішування основних компонентів, емульгування і гомогенізації, концентрацію компонентів і т.д. Вихідні параметри включають в'язкість, колоїдно-хімічні, органолептичні показники, реологію маси готових виробів. Для обґрунтування технології, як правило, вивчають залежність вихідних параметрів системи від вхідних. На прикладі даної технології доцільно розглядати формування вихідних параметрів під впливом

вхідних не на систему в цілому, а на окремі, найбільш важливі технологічні стадії.

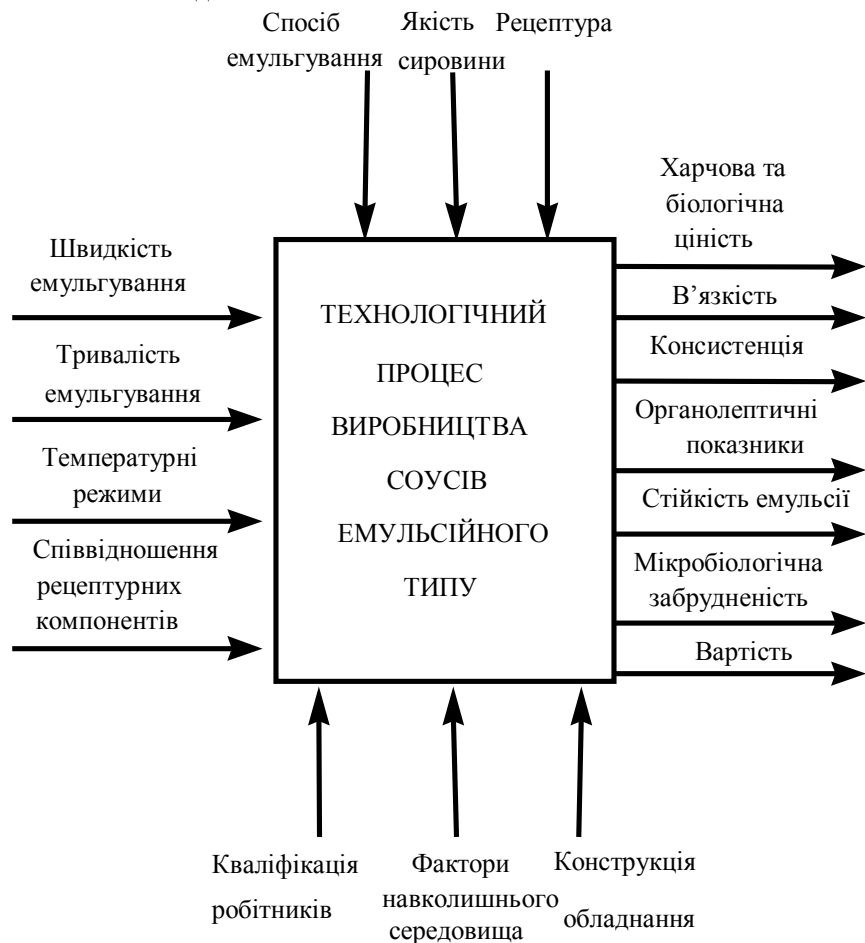


Рис. 9.1 - Параметрична схема виробництва холодних соусів

На ділянці приготування емульсії на якість впливає вид устаткування для емульгування, тривалість і швидкість емульгування, співвідношення рецептурних компонентів. Якість проведених операцій контролюється такими показниками як в'язкість емульсії, зміст сухих речовин, стійкість емульсії, зміст жиру, мікробіологічний контроль, харчова і біологічна цінність, смак, колір, консистенція, запах.

Аналіз параметричної схеми технологічного процесу показав, що удосконалення процесу приготування холодних соусів може йти в наступних напрямках: підвищення харчової і біологічної цінності, підвищення стійкості емульсії, розширення асортименту, зменшення собівартості, використання нетрадиційної сировини.

Унаслідок того, що холодні соуси широко використовуються в харчуванні різних груп населення, ми пропонуємо до розгляду технологію збагачення холодних соусів каротиноїдами моркви, за допомогою введення в емульсію нетрадиційної сировини, а саме рослинної олії, збагаченої каротиноїдами моркви.

Використання РОЗКМ веде до поліпшення харчової і біологічної цінності, дозволяє розширити асортимент холодних соусів і використовувати нетрадиційну сировину.

До групи холодних соусів входять соуси на рослинній олії (майонези), заправки, соуси на оцті (маринади) і масляні суміші.

За основу при розробці нових рецептур холодних соусів підвищеної біологічної цінності нами були вибрані стандартні технології і рецептури столового майонезу «Провансаль», масляних сумішей - масла оселедцевого і жовткової і сирної паст, заправки для салатів, приведених у табл. 9.1.

Обґрунтування концентрацій добавок відбувалося відповідно до доцільності збільшення вітамінного складу, антиоксидантної активності продукту, відповідно до вимог ГОСТ за органолептичними і фізико-хімічними показниками.

Під час створення холодних соусів з додаванням рослинної олії, збагаченої каротиноїдами, розв'язувалися наступні завдання:

- визначення послідовності операцій при використанні у складі холодних соусів рослинної олії, збагаченої каротиноїдами моркви;
- вибір раціональної кількості РОЗКМ в холодних соусах.

До групи соусів на рослинній олії відносяться майонези. Рослинні олії є найважливішим джерелом біологічно активних неорганічних жирних кислот (лінолевої, ліноленової, арахідонової і ін.) [282].

Під час виготовлення майонезів рослинна олія зберігає біологічну цінність, знаходячись в емульгованому стані, добре засвоюється [283]. Майонез є вискодисперсною емульсією типу «масло у воді», де дисперсною фазою є олія [38; 117].

Для соусів типу «майонез» нами розглядалися три варіанти введення РОЗКМ на стадії попереднього емульгування з майонезною пастою: 1) до введення основної кількості рослинної олії; 2) безпосередньо з рослинною олією; 3) після введення основної кількості рослинної олії.

Дослідження показали, що додавання РОЗКМ не змінює якісних показників одержаних майонезів (окрім кольору). Проте враховуючи практичну доцільність, ми рекомендуємо вводити РОЗКМ на стадії попереднього емульгування спочатку в загальну кількість рослинної олії, а

потім в емульсію. Таким чином технологічний процес приготування холодних соусів типу «майонез» з додаванням РОЗКМ включає наступні операції: підготовку компонентів (запарювання сухого молока і гірчиці, розчинення цукру, солі, яєчного порошку); перемішування підготовлених компонентів; попереднє емульгування при поступовому введенні рослинної олії і РОЗКМ, остаточне емульгування при введенні оцтової кислоти; розфасовка; закупорювання.

Таблиця 9.1

Рецептури холодних соусів (аналогів)

Найменування сировини	Витрата сировини на 1 кг продукту, г				
	Майонез «Провансаль»	Масло оселедцеве	Паста жовткова	Паста сирна	Заправка для салатів
Олія рослинна	654,0				350,0
Яєчний порошок	50,0				
Молоко сухе знежирене	16,0				
Цукор-пісок	15,0				45
Сіль куховарська	10,0				20
Гірчичний порошок	8				
Сода харчова	0,5				
Оцтова кислота 80 %-а	3,5				
Вода	243				
Масло вершкове		750	250,0	500,0	
Гірчиця		30			
Оселедець вимочений		250			
Яйця (жовтки)			800,0	550,0	
Сир голландський					
Перець червоний мелений					
Оцет 3%-ний					650,0

На початковому етапі досліджень контроль якісних показників проводили за органолептичними показниками (табл. 9.2).

Таблиця 9.2

Органолептичні показники соусів на рослинній олії типу «майонез»

Показник	Спосіб введення РОЗКМ в емульсію		
	до введення рослинної олії	одночасно з рослинною олією	після введення рослинної олії
Зовнішній вигляд, консистенція	Однорідний сметаноподібний продукт з одиничними бульбашками повітря	Однорідний сметаноподібний продукт з одиничними бульбашками повітря	Однорідний сметаноподібний продукт з одиничними бульбашками повітря
Смак і запах	Приємний ніжний смак з властивим запахом без сторонніх	Приємний ніжний смак з властивим запахом без сторонніх	Приємний ніжний смак з властивим запахом без сторонніх
Колір	Однорідний рожевий колір	Однорідний рожевий колір	Однорідний рожевий колір

9.1.1. Фізико-хімічні властивості холодних соусів на рослинній олії

Нами була розроблена технологія отримання соусів на рослинній олії, збагаченій каротиноїдами, під час реалізації якої певна частина рафінованої рослинної олії замінювалася забарвленою РОЗКМ в певному співвідношенні. Рецептурну кількість РОЗКМ в майонезах визначали на підставі органолептичних і фізико-хімічних показників.

Холодні соуси типу «майонез» виготовляли по класичній схемі з використанням вказаного вище набору сировини (табл. 9.1).

Соуси типу «майонез» досліджені за органолептичними і фізико-хімічними показниками залежно від різного співвідношення рослинної олії і РОЗКМ (табл. 9.3.)

У міру збільшення вмісту РОЗКМ зростало забарвлення соусів типу «майонез» (від білого з кремовим відтінком до інтенсивно оранжевого). Зовнішній вигляд, запах і консистенція були практично незмінні.

Введення РОЗКМ підвищує біологічну цінність майонезів за рахунок збільшення вмісту вітамінів А і Е, каротиноїдів, додає виробам приємне забарвлення, що сприяє збільшенню їх споживчої цінності.

Таблиця 9.3

**Процентне співвідношення заміни рослинної олії на РОЗКМ
у соусах типу «майонез»**

Зразок	Кількість рафінованої рослинної олії, г	Кількість рослинної олії, збагаченої каротиноїдами моркви (РОЗКМ), г	% заміни рослинної олії на РОЗКМ
1	68	0	0
2	25	43	37
3	20	48	30
4	15	53	22
5	10	58	15

Залежність хімічних показників і вітамінного складу соусів типу «майонез» від концентрації РОЗКМ приведена табл. 9.4

Таблиця 9.4

**Залежність хімічних показників і кількості вітамінів
від частки РМОКМ в соусах типу «майонез»**

Кількість РОЗКМ у майонезі, %	Кислотне число, мг КОН/г	Вміст вітамінів і каротиноїдів, мг/100 г		
		А	Каротиноїдів	Е
37	1,3	4,0	3,7	13,3
30	1,2	3,3	2,8	10,6
22	1,1	2,5	2,2	7,9
15	1,0	1,6	1,5	5,3
0	0,98	-	0,5	-

Як видно з приведених вище даних, введення до 20% РОЗКМ робить незначний вплив на харчову цінність готового продукту. Щоб підвищити харчову цінність майонезу добавка РОЗКМ в процесі його приготування повинна бути не нижче 20 %.

З РОЗКМ в майонез крім каротиноїдів вводиться комплекс жиророзчинних вітамінів (А, Е), що володіють антиоксидантними властивостями, що позначається на якісних характеристиках соняшникової олії під час зберігання продукту протягом гарантійного терміну зберігання. Відомо, що за температури 0...10⁰ С граничний термін зберігання майонезу складає 40 днів, при 10...14 - 30 днів, а при 14...18 скорочується до 15 діб [23]. Для дослідження впливу антиоксидантних компонентів РОЗКМ на якість майонезу, в процесі зберігання були вибрані

найбільш жорсткі умови зберігання - $14...18^{\circ}\text{C}$, а як критерій оцінки олійної фази - величину кислотного числа майонезу, яку вимірювали після приготування, а також в кінці терміну його зберігання. Паралельно встановлювали раціональну кількість РОЗКМ в рецептурах майонезів. Залежність між концентрацією РОЗКМ і кислотним числом в процесі зберігання майонезу представлена на рис. 9.2.

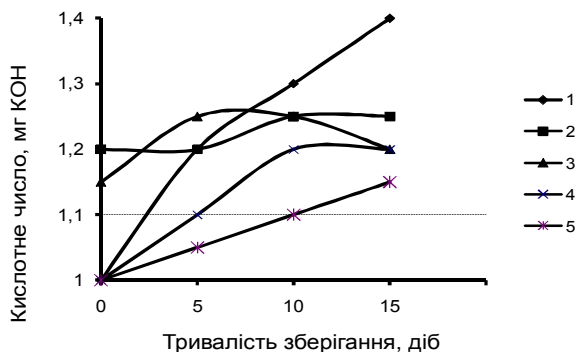


Рис. 9.2 - Зміна кислотного числа майонезів під час додавання РОЗКМ в процесі зберігання (1,2,3,4,5 згідно з табл.9.3)

При дослідженні кислотного числа наголошувався якісний вплив РОЗКМ на продукт. У ліпідах майонезу без додавання РОЗКМ спостерігається різке зростання кислотного числа, а отже погіршення якості продукту. Додавання від 10 до 15 % РОЗКМ (до загальної маси продукту) викликає незначне зниження кислотного числа в часі в порівнянні з аналогом. Додавання 20...25 % РОЗКМ викликало зниження кислотного числа навіть в порівнянні з початковими показниками.

Найважливішим вихідним параметром для готового майонезу є стійкість емульсії. За допомогою цього критерію експериментально обґрунтована найбільш раціональна концентрація добавки РОЗКМ, яка, збагачуючи готовий продукт комплексом цінних харчових речовин, не знижує стійкість емульсії. За приведеною стандартною рецептурою нами були приготовані зразки продукту з різною концентрацією РОЗКМ і оцінена стійкість одержаних майонезних емульсій (табл. 9.5).

Таблиця 9.5

Стійкість майонезної емульсії залежно від концентрації добавки РОЗКМ

С_{доб.} % по відношенню до рослинної олії	С_{доб.} % по відношенню до маси продукту	Стійкість емульсії %
0	0	98,3
15	10	98,3
22	15	98,4
30	20	98,4
37	25	98,4

Дані табл. 9.5 указують на те, що добавки РОЗКМ не знижують стійкість емульсії, передбачену НД [38].

Для остаточного вибору концентрації РОЗКМ в майонезі проведені розширені дегустації, на яких з урахуванням зміни хімічних показників під час зберігання, розглядалися органолептичні показники нових майонезів. Дегустаційні комісії відзначили, що найбільш прийнятними органолептичними властивостями володіли майонези жовтувато-рожевого кольору з концентрацією РОЗКМ в межах 20 % від маси продукту, що складає близько 30 % від маси рослинної олії. Введення більшої кількості РОЗКМ додавало майонезу нетрадиційний рожевий колір, що негативно впливає на споживчі властивості продукту.

За наслідками дослідження розроблена раціональна рецептура і технологічна схема майонезу з використанням РОЗКМ.

Основним якісним показником вибрана харчова цінність готового продукту, що характеризується вмістом основних біологічно активних речовин (табл. 9.6).

Таблиця 9.6

Вміст основних біологічно активних речовин у досліджуваних майонезах

Найменування майонезу	Вміст основних речовин					Енергетична цінність ккал
	Білки	Жири	Вітаміни			
	%	%	мг на 100 г продукту			
			Вітамін А	Кароти- ноїди	Токофе- роли	
«Провансаль» (контроль)	3,1	64,3		0,5	-	648
Майонез з використанням РОЗКМ (20% від маси продукту)	3,1	64,3	4,0	3,7	13,3	648

Як видно з приведених даних, розроблений майонез з використанням РОЗКМ по харчовій цінності перевершує традиційний столовий майонез, що виготовляється на підприємствах масового харчування. У ньому міститься значна кількість каротиноїдів, вітамінів А і Е, які до того ж є антиоксидантами, що захищають від окислювальних процесів як сам майонез, так і інгібують радикальні процеси в організмі людини.

Майонез є в'язкою багатокомпонентною концентрованою емульсією прямого типу на основі рослинної олії. Головними складовими частинами майонезу є жир, вода і емульгатори, в невеликих кількостях присутні смакові речовини і добавки, але окрім складу і органолептичних властивостей важливими показниками, що характеризують доброякісність майонезів, є їх в'язкісні властивості. Оскільки запропонована нами технологія отримання майонезу підвищеної харчової цінності припускає зміну тільки харчовій і біологічній цінності, а також збільшення термінів зберігання майонезу за рахунок введення БАР, не змінюючи при цьому вміст жиру в системі, то і в'язкісні властивості, реологія нового майонезу, не відрізняються від традиційних.

Майонез містить значну кількість білка і води, тобто є середовищем, сприятливим для розвитку мікроорганізмів. Проте куховарська сіль і оцтова кислота, що створює активну кислотність біля рН 4,6, перешкоджають розвитку мікрофлори. У таких умовах більшість мікроорганізмів гинуть вже через тиждень після початку зберігання майонезу. Тому для збереження якості майонезу звичайно прагнуть запобігти процесам окислювального псування його жирової фракції. При проведенні експерименту майонез зберігали без доступу природного світла в герметично закупорених скляних банках при $t = 5^{\circ}\text{C}$. Дані про мікробіологічні показники майонезів наведено у табл. 9.7.

Таблиця 9.7

Мікробіологічні показники майонезів з додаванням РОЗКМ

С _{дом} , % по відношенню до рослинної олії	С _{дом} , % по відношенню до маси продукту	Мікробіологічні показники		
		БГКП (коли-форми), г	Патогенні мікроорганізми, в т.ч. сальмонели, г	Дріжджі в 1 см ³
0	0	0,01	Не виявлені	0
15	10	0,01	Не виявлені	Менше 10 ³ КОЕ
22	15	0,01	Не виявлені	Менше 10 ³ КОЕ
30	20	0,01	Не виявлені	менше 10 ³ КОЕ
37	25	0,01	Не виявлені	менше 10 ³ КОЕ

На підставі проведених досліджень були розроблені найбільш раціональні рецептури холодних соусів, підвищеної біологічної цінності і визначена послідовність технологічних операцій для отримання холодних соусів з додаванням РОЗКМ.

Технології приготування холодних соусів з додаванням РОЗКМ відрізняються від традиційних тільки додатковою технологічною операцією перемішування рослинної дезодорованої рафінованої олії з РОЗКМ. Технологічна схема приготування соусів типу «майонез» з додаванням РОЗКМ представлена на рисунку 9.3, а рецептурний склад в табл. 9.8.

Таблиця 9.8

Рецептурний склад майонезу з використанням РОЗКМ

№ п/п	Найменування сировини	Витрата сировини, %
1	Олія дезодорована рафінована	43,0
2	РОЗКМ	25,0
3	Яєчний порошок	5,0
4	Молоко сухе	1,9
5	Цукор-пісок	1,2
6	Сіль куховарська	1,1
7	Сода харчова	0,1
8	Гірчичний порошок	0,8
9	Оцет 3 % - ий	4,0
10	Вода питна	17,9
	Разом	100

За наслідками досліджень можна зробити наступні висновки:

- органолептичні показники одержаних майонезів з додаванням РОЗКМ були одержані з характерними колірними і смаковими ознаками РОЗКМ, що додається;

- при дослідженні кислотного числа був визначений якісний вплив РОЗКМ у складі початкового продукту, тобто в майонезі без додавання РОЗКМ спостерігається різке зростання кислотного числа, а отже погіршення якості на даному етапі дослідження. Додавання від 10 до 15 % РОЗКМ (до загальної маси продукту) викликає незначне зниження кислотного числа з часом, а додавання 20...25 % РОЗКМ викликало зниження кислотного числа ліпідів соусів типу «майонез» навіть в порівнянні з початковими показниками.

Отримані результати дозволяють зробити висновок про доцільність введення РОЗКМ в холодні соуси, що підвищує їх харчову і біологічну цінність, споживчі властивості, продовжує терміни зберігання продукції. Реологічні характеристики, одержаних соусів, залишаються на рівні стандартних.

9.1.2. Заправки на рослинній олії і масляні суміші з додаванням РОЗКМ

Крім соусів на рослинній олії, до групи холодних соусів відносять також заправки і масляні суміші.

Заправки є нестійкими емульсіями, в яких рослинна олія емульговано в оцті. Емульгаторами в них служать гірчиця і мелений перець. Частинки перцю і гірчиці, адсорбуючись на поверхні жирових кульок, утворюють захисні плівки, а речовини, що містяться в них, знижують поверхневий натяг і зменшують тенденцію емульсії до розшаровування [95].

До складу рецептури салатних заправок (табл. 9.1) вводять РОЗКМ двома способами:

- попереднім змішуванням рослинної олії і РОЗКМ, а потім введенням до складу заправки;
- безпосереднім введенням РОЗКМ до складу заправки.

На підставі органолептичних досліджень прийнятий спосіб попереднього змішування рослинної олії з РОЗКМ, при якому досягається рівномірний розподіл БАР по всьому продукту. Заміна рослинної олії на РОЗКМ здійснюється в будь-якому співвідношенні. Вплив частки заміни рослинної олії на РОЗКМ в продукті представлений в таблиці 9.9.

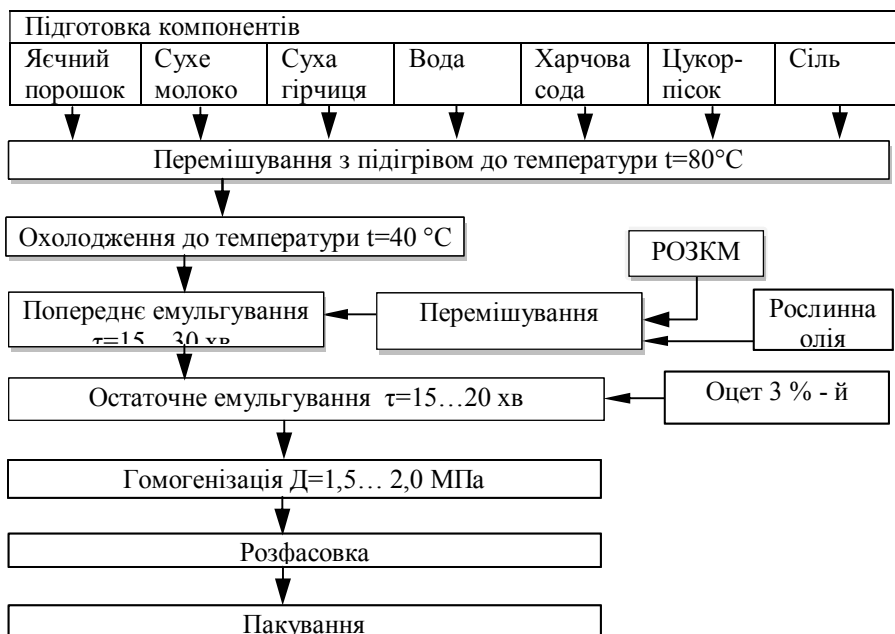


Рис. 9.3. - Технологічна схема виробництва майонезу з додаванням РОЗКМ

Чим більше рослинної олії замінюється РОЗКМ, тим вище концентрація каротиноїдів в продукті. Варіюючи величину заміни можна одержувати продукт із заданою кількістю каротиноїдів.

На підставі проведених досліджень розроблено раціональні рецептури салатних заправок, підвищеної біологічної цінності і визначена послідовність технологічних операцій для отримання салатних заправок з додаванням РОЗКМ (табл. 9.10; 9.11).

Таблиця 9.9

Концентрація каротиноїдів в салатних заправках при різній кількості введення РОЗКМ в продукт

№ п/п	Відсоток заміни рослинної олії на РОЗКМ, %	Концентрація каротиноїдів в продукті, мг на 100 г
1	20	1,5
2	40	2,1
3	60	2,5
4	80	3,2
5	100	4,8

Таблиця 9.10

Рецептурний склад заправки для салатів, що містить РОЗКМ

№ п/п	Найменування сировини	Витрата сировини, г
1	Олія рослинна	250
2	Олія рослинна, збагачена каротиноїдами моркви	250
3	Оцет 3 %-ий	500
4	Цукор	40
5	Перець чорний мелений	2
6	Сіль	20
	Вихід	1000

Таблиця 9.11.

Рецептурний склад заправки гірчичної, такої, що містить РОЗКМ

№ п/п	Найменування	Витрата сировини, г
1	Олія рослинна	150
2	Олія рослинна, збагачена каротиноїдами моркви	150
3	Яйця (жовтки)	48
4	Гірчиця їдальня	50
5	Оцет 3 %-ий	550
6	Цукор	50
7	Перець чорний мелений	1
8	Сіль	20
	Вихід	-

Можлива заміна рослинної олії на рослинну олію, збагачену каротиноїдами моркви до 100 %

Основними компонентами для вироблення салатних заправок є рослинна олія, гірчиця, куховарська сіль, цукор, оцтова кислота, а також чорний перець.

Для отримання салатних заправок використовуються соняшникова, салатна бавовняна, арахісова, соєва і оливкова рослинні олії. Вони повинні бути заздалегідь ретельно очищені з нейтралізацією і дезодорацією, бути абсолютно прозорими, без смаку і запаху.

Гірчиця і оцет вводяться як добавки, що визначають смакові і ароматичні властивості салатних заправок. Оцет, крім того, виконує роль консерванту. Він обумовлює кисле середовище водної фракції, і всі мікроорганізми припиняють свій розвиток. Тому під час виробництва салатних заправок немає необхідності проводити термічну обробку для знищення мікрофлори.

Цукор, сіль і перець при приготуванні заправок використовуються як смакові компоненти. Проте цукор і сіль виступають також як консерванти, зволікаючи на себе воду і підвищуючи тим самим осмотичний тиск в системі.

Нами розрахована харчова цінність салатної заправки, що містить РОЗКМ (табл. 9.12).

Таблиця 9.12

Порівняльна характеристика харчової цінності салатної заправки, що містить РОЗКМ, на 100 г

	Біл ки, г	Жири, г	Вуглево ди, г	А, мг	Каротино їди, мг	Е, мг	Калорій ність, ккал
Салатна заправка (Збірник рецептур)	-	49,6	4,0	-	-	-	464,5
Салатна заправка, що містить РОЗКМ	-	49,6	4,0	4,1	2,7	13,3	464,5

Заміну рослинної олії на РОЗКМ можна проводити в будь-якому співвідношенні. У нашому випадку 50 % олії замінюється РОЗКМ, оскільки одержана концентрація каротиноїдів дозволяє зробити висновок про підвищену харчову цінність продукту. Заміна олії на РОЗКМ не

викликає зміни реологічних характеристик заправок, а лише підвищує їх біологічну цінність і покращує споживчі характеристики.

Процес приготування салатних заправок складається з наступних операцій: підготовки рослинних олій, приготуванні розчину основних смакових компонентів, отриманні емульсії і розфасовка готового продукту. Технологія приготування салатних заправок з додаванням РОЗКМ не відрізняється від традиційної. При виробництві салатних заправок рослинна олія купажується з РОЗКМ, далі процес йде по традиційній схемі, представлений на рис. 9.4. Зберігають заправки в посуді, що не окислюється, протягом 3 діб і перед вживанням збовтують.

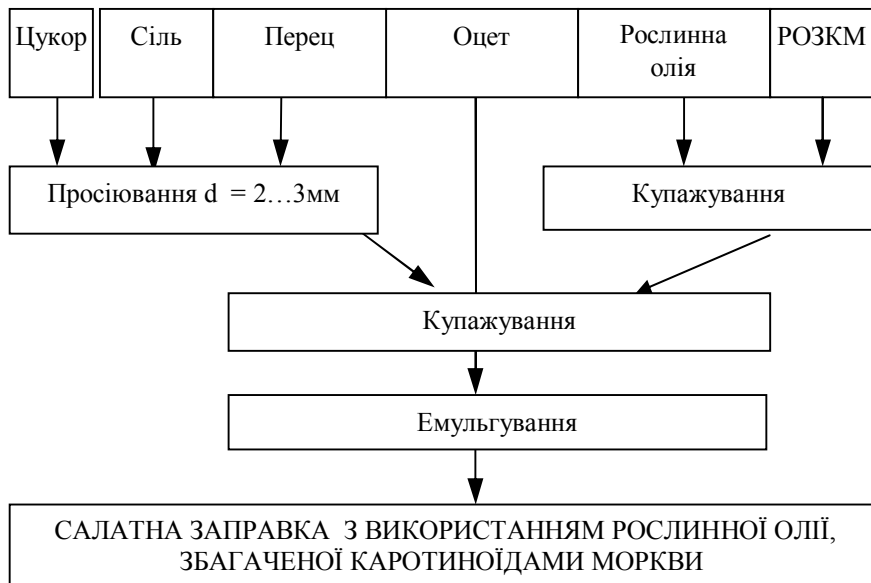


Рис. 9.4 - Технологічна схема отримання салатних заправок з додаванням РОЗКМ

До холодних соусів відносять також масляні суміші, які одержують шляхом розтирання вершкового масла з різними продуктами. Процес приготування масляних сумішей, збагачених каротиноїдами моркви, можна вести в двох напрямках: використовувати при виробництві масляних сумішей безпосередньо вершкове масло, збагачене каротиноїдами моркви; емульгувати вершкове масло з РОЗКМ, а далі вести процес по традиційній схемі. Збагачення вершкового масла каротиноїдами моркви є нераціональним, із-за незначного розчинення в

ньому каротиноїдів. Тому під час виробництва масляних сумішей, збагачених каротиноїдами, у вершкове масло вводиться РОЗКМ на стадії диспергування, а після емульгування технологія приготування не відрізняється від традиційної (рис. 9.5).

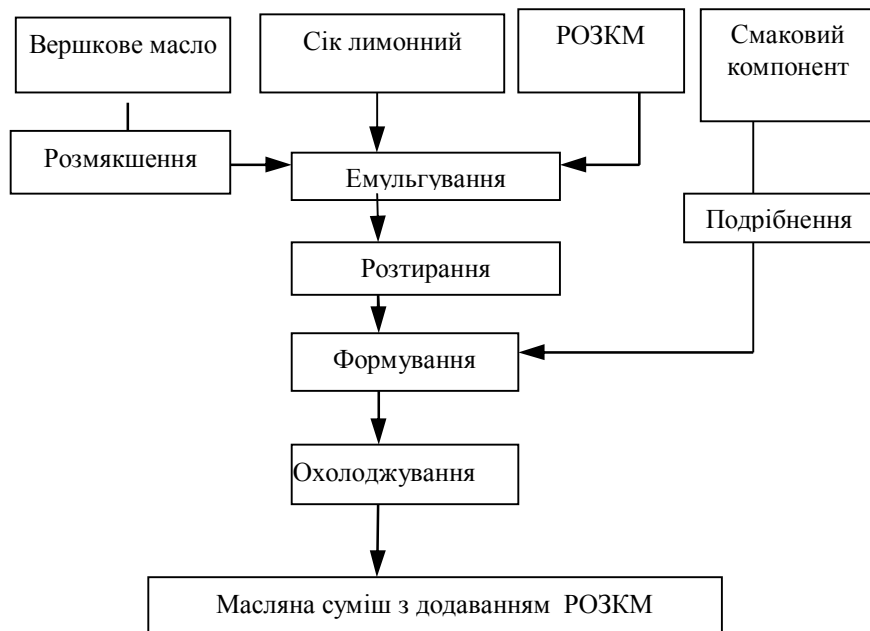


Рис. 9.5 - Технологічна схема отримання масляної суміші з додаванням РОЗКМ

На підставі проведених досліджень розроблено раціональні рецептури масляних сумішей з додаванням РОЗКМ. Рецептурний склад масляної суміші з додаванням РОЗКМ представлений на прикладі пасти жовткової (табл. 9.13).

Аналізуючи рецептурний склад жовткової пасти з додаванням РОЗКМ можна зробити висновок, що основним рецептурним компонентом, що визначає структурні і смакові показники, є вершкове масло.

Вершкове масло - харчовий продукт, що володіє специфічним, властивим йому смаком, запахом, пластичною консистенцією і ясно-жовтим забарвленням. За смаком, ароматом і високої засвоюваності вершкове масло є якнайкращим жиром. Вершкове масло додає масляним сумішам пластичність оскільки при розтиранні пластична консистенція

масла зберігається. Яєчні жовтки і вершки є одночасно як смаковими компонентами, так і речовинами, які стабілізують емульсію, і дозволяють одержувати емульсію ніжну і стійку. Введення РОЗКМ підвищує біологічну цінність масляних сумішей, додає їм визначені колір і консистенцію, істотно не впливаючи на реологічні характеристики емульсій, що одержуються.

Таблиця 9.13

Рецептурний склад жовткової пасти, що містить РОЗКМ

№ п/п	Сировина	Витрата сировини, г
1	Масло вершкове	180
2	Олія рослинна, збагачена каротиноїдами моркви	20
3	Яйця (жовтки)	700
4	Вершки	150
	Вихід	1000

Нами розрахована харчова цінність жовткової пасти, що містить РОЗКМ (табл. 9.14).

Таблиця 9.14

Порівняльна характеристика харчової і біологічної цінності жовткової пасти, що містить РОЗКМ, на 100 г

	Біл- ки, г	Жи- ри, г	Вугле- води, г	А, мг	Каротиноїди, мг	В ₁ , мг	В ₂ , мг	РР, мг	Е, мг	Калорійність, ккал
Паста жовткова (Збірник рецептур)	9,4	29,8	1,1	0,38	0,09	0,05	0,33	0,16	-	309,2
Паста жовткова, така, що містить РОЗКМ	9,4	30,2	1,1	0,7	2,2	0,05	0,33	0,16	1,1	312,2

На підставі проведених досліджень встановлено, що:

- заміна 50...100 % рафінованої дезодорованої соняшникової олії на РОЗКМ під час виробництва салатних заправок і заміна до 10% вершкового масла під час виготовлення масляних сумішей, збагачують їх комплексом біологічно активних речовин (у салатних заправках вміст каротиноїдів збільшується з 0 до 2,7±0,1 мг/100 г, вітамінів А від 0 до

4,1±0,2 мг/100 г, Е від 0 до 13,3±0,7 мг/100 г; у пасті жовткової вміст каротиноїдів збільшується від 0,09±0,02 до 2,2±0,1 мг/100 г, вітамінів А від 0,38±0,02 до 0,7±0,03 мг/100 г, Е від 0 до 1,1±0,1 мг/100 г);

- введення РОЗКМ в холодні соуси збільшує їх стійкість до окислення киснем повітря під час зберігання;

- заміна рафінованої дезодорованої рослинної олії або вершкового масла на РОЗКМ не погіршує реологічні характеристики одержаних продуктів.

Все вищеперелічене дозволяє зробити висновок, що введення РОЗКМ під час виробництва холодних соусів є доцільним і дозволяє одержувати продукцію з підвищеною біологічною цінністю і покращеними споживчими якостями.

9.2.Технологія крему вершкового з використанням жирів, збагачених каротиноїдами моркви

Харчові продукти, залежно від складу, дисперсного стану і структури, мають різні реологічні властивості. Найбільш складними властивостями володіють високо концентровані дисперсні системи з просторовою структурою.

Вершкові креми відносять до коагуляційних систем, і вони є піною. Вершкові креми є емульсією-піною, оскільки вершкове масло, що становить основну частину рецептури, є драгеподібною дисперсною системою, в якій безперервні жири і водна фази. Під час збивання вершкового масла з рештою компонентів в склад вводиться ще одна фаза - повітря.

З метою збільшення термінів зберігання і підвищення харчової і біологічної цінності вершкових кремів без зміни структурних показників запропоновано ввести до складу кремоподібних кондитерських виробів харчові жири, збагачені каротиноїдами моркви.

Нами розроблена технологія отримання крему, збагаченого каротиноїдами, при реалізації якої певна частина вершкового масла замінювалася харчовим жиром, збагаченим каротиноїдами моркви.

При цьому була вивчена можливість безпосереднього збагачення каротиноїдами вершкового масла, використовуваного при виробництві вершкових кремів. Проте, як показали дослідження, при екстракції твердими жирами концентрація каротиноїдів незначна (до 2,3 мг/100 г). Що пов'язано з тим, що тваринні жири, як відомо, є тугоплавкими і для витягання забарвлюючих речовин з моркви їх слід розплавляти до в'язкості відповідної рослинним оліям. Тому нами розглянута можливість введення РОЗКМ у вершкові креми.

9.2.1 Фізико-хімічні властивості вершкового крему з використанням жирів, збагачених каротиноїдами моркви

Імовірно, структурованими адсорбційними шарами повітряних бульбашок у вершкових кремах є білкові і ліпоїдні речовини.

Стабілізуючу дію на піноутворення надає виникнення адсорбційних шарів, що володіють желеподібною будовою, що також залежить від виду поверхнево-активних речовин. Такі адсорбційні шари уповільнюють стікання рідини в плівки, зменшують швидкість їх утоньшення і оберігають бульбашки від коагуляції. Крім того, ці шари, додаючи плівці високу структурну в'язкість, підвищують механічну в'язкість, створюють як би пружний каркас, повідомляючи піні певні фізико-хімічні властивості твердого тіла.

Оскільки вершковий крем є емульсією-піною, то збереження і утримування повітря в системі крім таких чинників, як температура і час збивання, залежать від його тиксотропних властивостей.

Для кремів реологічними показниками, що якнайповніше характеризують зміну структури, здатність зберігати малюнок, є ефективна в'язкість і гранична напруга зрушення (міцність).

Ефективна в'язкість є підсумковою характеристикою, яка описує рівноважний стан між процесами відновлення і руйнування структури в сталому потоці. Гранична напруга зрушення характеризує міцність просторової структури, що утворюється, і росте із збільшенням концентрації частинок дисперсної фази і міжчасткової взаємодії.

Вирішальним моментом в утворенні якісної просторової структури дисперсних систем, до яких відносяться креми, є управління міцністю контактів між частинками, за допомогою зміни природи їх поверхні, ефективного впливу різних добавок в сукупності з механічними і іншими діями. Останнім часом в технології виробництва продукції з емульсійною структурою всього більшого поширення набувають тверді рослинні олії - пальмова, пальмоядрова, кокосова, які дозволяють одержувати продукцію з новими споживчими властивостями, заданою консистенцію і структуру.

В ході досліджень встановлено, що вид жиру і склад жирової композиції істотно впливають на структурно-механічні характеристики готової продукції - в'язкість, пластичність. Нами була досліджена можливість використання твердих рослинних олій в технології виробництва вершкових кремів. Як твердий рослинний жир, що досліджується, нами було використано пальмоядрова олія. Позитивними властивостями цього жиру є те, що він виготовляється з рослинної сировини, має стабільний склад, нейтральний смак; зневоднений, має низьку температуру плавлення; мікробіологічно стійкий.

У наших дослідженнях тверду рослинну олію використовували в самостійному вигляді, а також у складі жирових композицій з рідкою РОЗКМ.

З метою визначення раціонального співвідношення твердих і рідких рослинних олій нами вивчалася динаміка в'язкості вершкових кремів під час використання різних жирових композицій. Система готувалася таким чином: соняшникова олія (рафінована, дезодорована) і пальмоядрова олія у різних концентраціях перемішували, суміш нагрівали до 60⁰ С до повного плавлення твердого жиру. Потім суміш поступово охолоджували при безперервному перемішуванні. З підвищенням частки твердого жиру в'язкість системи незалежно від температури збільшується.

Під час проведення досліджень у вершковому кремі від 1 до 10 % вершкового масла замінювалося рослинною олією, причому заміна проводилася як рослинною дезодорованою рафінованою олією, збагаченій каротиноїдами моркви, так і твердими рослинними оліями (пальмоядрова олія), збагаченими каротиноїдами моркви. Застосування твердих рослинних олій обумовлене схожістю їх реологічних характеристик з характеристиками вершкового масла. Наші дослідження проводилися в декількох напрямках: 1) заміна вершкового масла на рідку РОЗКМ; 2) заміна вершкового масла на тверду рослинну олію, збагачену каротиноїдами моркви; 3) заміна вершкового масла на жирові композиції твердих і рідких рослинних жирів, збагачених каротиноїдами моркви (табл. 9.15).

Таблиця 9.15

Залежність зміни ефективної в'язкості і граничної напруги зрушення вершкового крему від частки заміни вершкового масла на рослинні жири, збагачені каротиноїдами моркви

% заміни вершкового масла	Ефективна в'язкість, Па·с	Гранична напруга зсуву, Па
0 (контроль)	1002,3	450,0
1% РОЗКМ (соняш. олія)	995,3	445,0
3% РОЗКМ (соняш. олія)	986,5	430,0
5% РОЗКМ (соняш. олія)	973,4	423,0
7% РОЗКМ (соняш. олія)	953,6	415,0
10% РОЗКМ (соняш. олія)	926,3	403,0
5% РОЗКМ (соняш. олія)	1007,5	456,0
10% РОЗКМ (соняш. олія)	1114,2	465,0
15% РОЗКМ (соняш. олія)	1256,4	473,0
20% РОЗКМ (соняш. олія)	1348,2	485,0

Основні реологічні і фізико-хімічні показники вершкових кремів з різною часткою заміни вершкового масла на РОЗКМ наведено у таблицях 9.16 і 9.17.

**Фізико-хімічні показники вершкового крему
з різним дозуванням РОЗКМ**

% добавок до маси вершкового масла	Мас. частка вологи %	Мас. частка загального жиру, в перерахунку на суху речовину	Коефіцієнт термостійкості
0 (контроль) РОЗКМ на основі рідкої рослинної олії	14,0	47,25	0,962
1	12,8	50,3	0,960
3	12,4	53,2	0,958
5	12,1	57,8	0,955
7	11,9	60,2	0,950
РОЗКМ на основі твердого рослинного жиру			
5	13,5	51,2	0,967
10	12,7	56,7	0,973
15	11,8	59,2	0,979

З таблиць виходить, що при заміні від 1 до 7 % вершкового масла рослинною олією збагаченою каротиноїдами моркви, не спостерігається істотних змін реологічних властивостей вершкового крему. Під час заміни вершкового масла твердим рослинним жиром (пальмоядровою олією) при введенні 10...20 % пальмоядрової олії спостерігається підвищення ефективної в'язкості, що швидше за все пов'язано з тим, що пластичність цього жиру нижча, ніж у вершкового масла. Введення більше 15...20 % пальмоядрової олії погіршує реологічні характеристики вершкового крему.

Нами досліджено вплив на реологічні характеристики вершкового крему, заміни вершкового масла на жирову композицію, що складається з твердих і рідких рослинних олій. Жирову композицію складали в наступних варіантах: 25 % рідкої РОЗКМ і 75 % пальмоядрової олії; 75 % рідкої РОЗКМ і 25 % пальмоядрової олії; 50 % РОЗКМ і 50 % пальмоядрової олії. Відсоток заміни вершкового масла на жирову композицію визначали по зміні реологічних і органолептичних показників.

Таблиця 9.17

Структурно-механічні показники вершкового крему з різними дозуванням РОЗКМ

Відсоток добавки, що вводиться	Щільність, кг/м ³		Свіже виготовлений крем		через 2 години	
	Свіже виготовлений	Через 2 години	Гран.. напруга зсуву, Па	Ефективна в'язкість, Па·с	Гран.напруга зсуву, Па	Ефективна в'язкість, Па·с
0 (контроль) РОЗКМ на основі рідкої рослинної олії	828,0	893,0	450,0	1002,28	390,0	870,91
1	829,0	900,0	445,0	995,34	386,0	865,70
3	831,2	907,0	430,0	986,51	379,0	854,67
5	834,0	914,0	423,0	973,4	368,0	849,65
7	837,0	917,0	415,0	953,6	359,0	840,43
РОЗКМ на основі твердого рослинного жиру						
5	836,0	905,0	456,0	1007,54	395,0	876,89
10	840,0	919,0	465,0	1114,23	406,0	883,76
15	842,0	923,0	473,0	1256,4	412,0	890,45

Найбільш раціональним є застосування жирової композиції, що складається з 50 % рідкої РОЗКМ і 50 % пальмоядрової олії. Застосування даної жирової композиції дозволяє замінювати до 30 % вершкового масла.

Введення твердих рослинних олій як один з варіантів збагачення вершкових кремів вітамінами є раціональним, проте використання твердих дорогих рослинних олій економічно не вигідно і вимагає ведення додаткових технологічних операцій (підвищення температури екстракції). Внаслідок цього ми як найбільш раціональний варіант замінюємо 7% вершкового масла РОЗКМ, що виготовляють на базі рафінованої дезодорованої соняшникової олії.

Здатність вершкового крему зберігати чіткість малюнка за підвищеною температури (до 24 градусів) характеризується коефіцієнтом термостійкості, який повинен бути не менше 0,9. Введення РОЗКМ як на основі рідкої рослинної олії (до 7 % від маси вершкового масла), так і на основі твердих рослинних олій (15 % від маси вершкового масла) практично не знижує значення коефіцієнтів термостійкості, а введення твердих рослинних олій навіть збільшує коефіцієнт термостійкості.

Рослинні олії (тверді і рідкі), збагачені каротиноїдами моркви мають нижче значення масової частки вологи, тому стало можливим додавання їх в рецептуру вершкових кремів до 7 і 15 % відповідно без погіршення фізико-хімічних показників (табл. 9.17).

Зміни, що відбуваються у вершковому кремі в процесі зберігання, можна прослідкувати, аналізуючи зміну кислотного числа вершкового крему. Зміна кислотного числа вершкових кремів в процесі зберігання представлена на рис. 9.6.

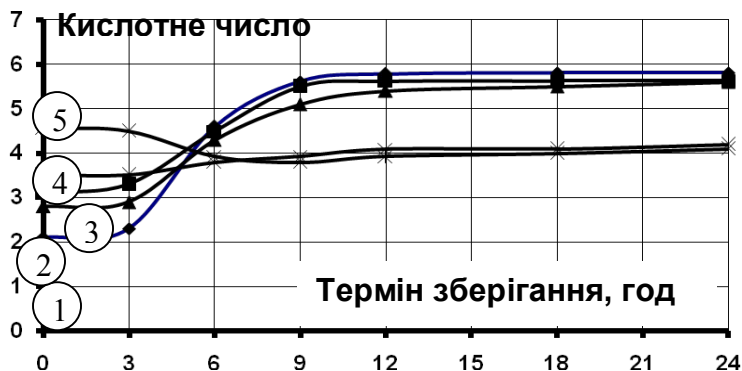


Рис. 9.6 - Зміна кислотного числа вершкових кремів з використанням РОЗКМ під час зберігання:

1 – вершковий крем (основний); 2 – вершковий крем з використанням 1% РОЗКМ; 3 – вершковий крем з використанням 3% РОЗКМ; 4 – вершковий крем з використанням 5% РОЗКМ; 5 – вершковий крем з використанням 7% РОЗКМ

Аналізуючи графік, можна чітко прослідкувати залежність зміни кислотного числа кремів від концентрації РОЗКМ, яке складало: 1, 3, 5 і 7%. Під час аналізу зміни кислотного числа у вершкових кремах, можна відзначити, що в зразках з найбільшим вмістом РОЗКМ спостерігалось навіть деяке його пониження в порівнянні з аналогом. Можна зробити висновок, що чим більше РОЗКМ вводиться у вершковий крем, тим менше схильний вершковий крем окислювальним процесам. Якнайкращі результати досягаються при максимальній заміні (7 %) вершкового масла на РОЗКМ (табл. 9.18).

Таблиця 9.18

**Порівняльна характеристика вершкових кремів
з використанням РОЗКМ**

% добавок РОЗКМ, що вводяться, до маси крему	Зовнішній вигляд консистенція	Колір	Запах	Смак
Контроль (0)	Однорідна щільна маса з глянцевою поверхнею, добре зберігає форму і малюнок	Матово- білий	Ванільної пудри	Солодкий приємний
1 % РОЗКМ	Те ж	Ясно- жовтий	Ванільної пудри	Солодкий, приємний
3 % РОЗКМ	Те ж	Жовтий	Ванільної пудри	Солодкий, приємний
5 % РОЗКМ	Пластична маса, що добре утримує форму	Яскраво- жовтий	Ванільної пудри	Солодкий, приємний
7% РОЗКМ	Те ж	Оранжево- жовтий	Ванільної пудри	Солодкий, приємний смак

Залежно від частки введення РОЗКМ змінювалася органолептика і фізико-хімічні показники одержаних кремів. У міру збільшення вмісту РОЗКМ зростала кольоровість кремів (від білого з кремовим відтінком до інтенсивно оранжевого). Зовнішній вигляд, запах і консистенція були практично незмінні.

Крім визначення фізико-хімічних і органолептичних показників були визначені і мікробіологічні показники розроблених вершкових кремів.

Встановлено, що на момент виготовлення всі зразки відповідали

вимогам НД за вмістом КМАФАМ. Бактерій групи кишкової палички і стафілокока не виявлено.

Через 36 годин зберігання всі креми, у тому числі і контрольний зразок, також відповідали вимогам мікробіологічної безпеки за змістом КМАФАМ. Мабуть, знижена температура зберігання сприяла уповільненню зростання мікроорганізмів. Проте, КМАФАМ в контрольному зразку зросло в 2,5 разу, в кремах з додаванням 1 % РОЗКМ - в 2,1 разу і в 1,4 разу - при введенні 7 % РОЗКМ.

Через 48 годин з моменту виготовлення крему кількість бактерій МАФАМ в контрольному зразку досягла 4,910 од. у 1 г продукту при нормі 5,010, що говорить про закінчення його терміну зберігання.

На підставі проведених досліджень, можна зробити висновок, що введення у вершкові креми РОЗКМ доцільно з мікробіологічної точки зору. Зміна традиційної рецептури вершкового крему шляхом введення РОЗКМ значно зменшує загальне мікробне забруднення. Дослідження дозволяють припустити, що термін зберігання вершкових кремів можна збільшити на 12...18 годин, що складає 48...54 години. Впродовж даних термінів, з урахуванням умов зберігання, креми можна рахувати мікробіологічно безпечними.

Крім визначення структурно-механічних, фізико-хімічних, органолептичних і мікробіологічних показників проаналізований вплив введення РОЗКМ на харчову і біологічну цінність вершкових кремів. Вміст вітамінів визначався при заміні вершкового масла на РОЗКМ в кількості 3 і 7%. Результати представлено на рис. 9.7.

З рисунка видно, що у міру збільшення відсотка заміни РОЗКМ вершкового масла у вершковому кремі істотно підвищується кількість каротиноїдів, вітамінів А і Е, що сприяє підвищенню харчової і біологічної цінності вершкових кремів.

На підставі результатів аналізу структурно-механічних, фізико-хімічних, органолептичних показників вершкових кремів визначені раціональні дозування РОЗКМ у відсотках від маси вершкового масла. Була розроблена раціональна рецептура крему вітамінізованого, а також складена технологічна схема його виробництва.

9.2.2. Технологічна схема отримання вершкового крему

з використанням рослинної олії, збагаченої каротиноїдами моркви

На підставі проведених досліджень встановлена послідовність технологічних операцій для отримання вершкового крему з додаванням РОЗКМ. Як аналог для вершкового крему вітамінізованого був вибраний «Крем вершковий - основний» (рецептура № 30 Збірника рецептур кондитерських і булочних виробів). Як оптимальний варіант нами вибрана рецептура при заміні 7 % вершкового масла РОЗКМ на основі рідкої рослинної олії (табл. 9.19; 9.20).

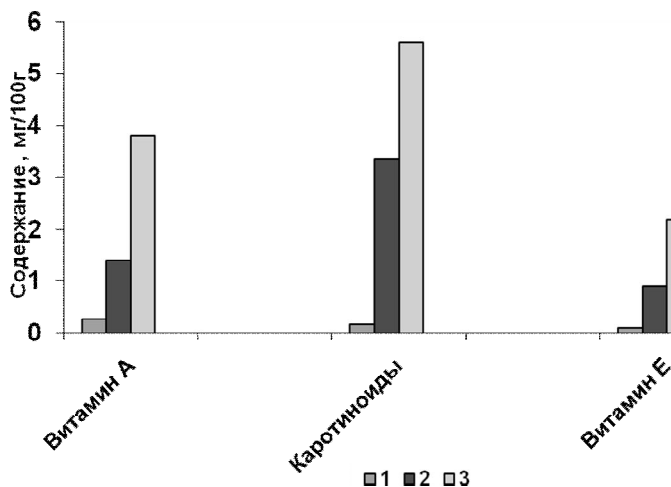


Рис. 9.7 - Зміна вмісту вітамінів у вершковому кремі з додаванням РОЗКМ:

- 1 - вміст вітамінів у вершковому кремі (основному);
- 2 - вміст вітамінів у вершковому кремі із змістом РОЗКМ 3 %;
- 3 - вміст вітамінів у вершковому кремі із змістом РОЗКМ 7 %

У виробництві вершкових кремів використовують різноманітні продукти: масло вершкове, молоко цілісне згущене з цукром, пудра рафінована, пудра ванільна, рафінадна пудра, коньяк, РОЗКМ.

Основною сировиною для виробництва вершкового крему є масло вершкове. Під час виробництва вершкового крему використовується тільки несолоне масло наступних видів: з пастеризованих вершків із застосуванням і без застосування чистих культур молочнокислих продуктів; волгоградське, любительське. Зміст води не повинен перевищувати 16 % (у любительському - не більше 20 %). Вміст молочного жиру в несолоному маслі - не менше 82,5 %, у любительському маслі жиру не менше 78 %.

Вершкове масло є основною частиною рецептури кремів. Воно є дисперсною системою, в якій безперервні обидві фази: жирова і водна. Вершкове масло додає обробним напівфабрикатам пластичність оскільки під час збивання пластична консистенція масла зберігається.

Таблиця 9.19

Рецептурний склад крему вершкового з використанням РОЗКМ

Найменування сировини	Масова частка сухих речовин, %	Витрата сировини, г на 1 кг		Витрата сировини у %
		у натурі	у сухих речовинах	
Пудра рафінадна	99,85	278,6	278,18	25,9
Масло вершкове	84,00	485,74	408,02	40,1
Молоко цілісне згущене з цукром	74,00	208,9	154,59	19,33
Пудра ванільна	99,85	5,15	5,14	0,47
Коньяк	0,00	1,72	0,0	0,172
РОЗКМ	98,00	36,56	35,8	7
Всієї сировини		1016,67	881,73	100
Вихід готової продукції	87,00	1000	870,00	---

Вологість 13,0±2,0%

Молочні продукти використовуються в консервованому вигляді (згущене молоко з цукром).

Молоко згущене цілісне з цукром є солодким, в'язким молочним продуктом. За температури 15...20° С в'язкість молока зменшується. Вміст сахарози в молоці повинен бути не менше 43,5 %, загальних сухих речовин не менше 28,5, зокрема жиру не менше 8,5. Води - не більше 26,5 %, кислотність не більше 48 °Т. Смак і запах продукту - солодкий, чистий з вираженим смаком пастеризованого молока. Консистенція - однорідна по всій масі, без кристалів молочного цукру. Колір - білий з кремовим відтінком, рівномірний по всій масі.

Під час використання згущеного молока з цукром у виробництві кремів, зменшується закладка рафінадної пудри, що знижує її негативний вплив на смакові якості крему.

Рафінадна пудра - харчовий продукт, що є додатково очищеним рафінованим цукром у вигляді подрібнених кристалів розміром не більше 0,1 мм. Згідно стандарту рафінадна пудра повинна мати наступні показники: зміст цукру (на суху речовину) не менше 99,9 %; редукуючих речовин - 0,03 %; вологість - не більше 0,2 %. Використовується як смаковий компонент.

Таблиця 9.20

**Рецептурний склад крему вершкового з використанням
пальмоядрової олії, збагаченої каротиноїдами моркви**

Найменування сировини	Масова частка сухих речовин, %	Витрата сировини, г на 1 кг		Витрата сировини у %
		у натурі	у сухих речовинах	
Пудра рафінадна	99,85	278,6	278,18	25,9
Масло вершкове	84,00	450	378	44,2
Молоко цілісне згущене з цукром	74,00	208,9	154,59	19,33
Пудра ванільна	99,85	5,15	5,14	0,47
Коньяк	0,00	1,72	0,0	0,172
Пальмоядрова олія, збагачена каротиноїдами моркви	98,00	72,3	70,9	7
Всієї сировини		1016,67	881,73	100
Вихід готової продукції	87,00	1000	870,00	----

Вологість 13,0±2,0%

При виробництві обробних напівфабрикатів застосовують, в основному, коньяки і міцні спиртовані вина, вміст спирту в яких складає 16...20 і 3...10 % цукру. До них відносяться: портвейн, мадера, херес.

Коньяки, кріплені вина, ванілін вживаються під час виробництва кремів для поліпшення їх смаку і аромату, отримання похідних кремів, збільшення асортименту.

Технологічна схема виробництва вершкових кремів включає дві стадії: підготовка сировини та виробництво кремів.

На першій стадії сировина піддається кулінарній обробці. Цукор, пудра ванільна і рафінадна просіваються. При цьому віддаляються домішки, розбиваються грудочки і відбувається аерація, що покращує якість кінцевого продукту.

Масло вершкове зачищається, оскільки відомо, що зовнішні шари жирів піддаються швидшому окисленню і згіркненню. Якщо використовувати незачищене масло крем набуває неприємного запаху і

гіркуватого присмаку. Потім масло подрібнюють в стружку. Ця операція дозволяє під час збивання одержати одноріднішу масу. Після подрібнення масло піддають темперуванню. Це дозволяє одержати готовий продукт вищої якості, досягається однорідність системи, а також зменшується в'язкість масла. Використання згущеного молока, дозволяє зменшити кількість рідини в складі крему, що сприяє отриманню м'якшої консистенції готового крему.

Друга стадія характеризується збиванням підготовленого вершкового масла з цукровими компонентами і рештою рецептурних компонентів. При цьому маса насичується повітрям, стає пластичною, пишною, добре зберігає форму малюнка. Спочатку підготовлене вершкове масло взбивають 5...7 хв разом з РОЗКМ. Цукрову пудру попередньо зєднують зі згущеним молоком для збільшення концентрації сухих речовин та поступово додають у вершкове масло, що взбивають. Отриману суміш взбивають 7...10 хв. На прикінці взбивання додають ванільну пудру, коньяк або десертне вино.

Технологічна схема приготування вершкового крему з використанням РОЗКМ представлена на рис. 9.8.

Для вершкового крему з частковою заміною вершкового масла на РОЗКМ проведена порівняльна характеристика харчової і біологічної цінності по відношенню до крему вершковому основному. Дані представлені в таблиці 9.21.

Отримані результати показали, що:

- ☐ введення РОЗКМ покращує якість кремів, підвищує їх харчову цінність (у 100 г продукту кількість: каротиноїдів збільшується з 0,18 до 5,6 мг, вітамінів: А - з 0,27 до 3,8 мг, Е - з 0 до 2,2 мг);
- ☐ введення РОЗКМ додає виробам приємне забарвлення, що сприяє збільшенню їх споживчої цінності (можна використовувати як натуральний барвник, що забарвлює продукт від ясно-жовтого до червоного кольорів);
- ☐ реологічні і фізико-хімічних показники вершкових кремів, з використанням РОЗКМ практично не змінюються, а мікробіологічні поліпшуються.

Все вище викладене дозволяє зробити висновок, що заміна вершкового масла в традиційних вершкових кремах на РОЗКМ покращує якісні показники вершкових кремів, а також дає можливість відмовитися від застосування штучних фарбників.

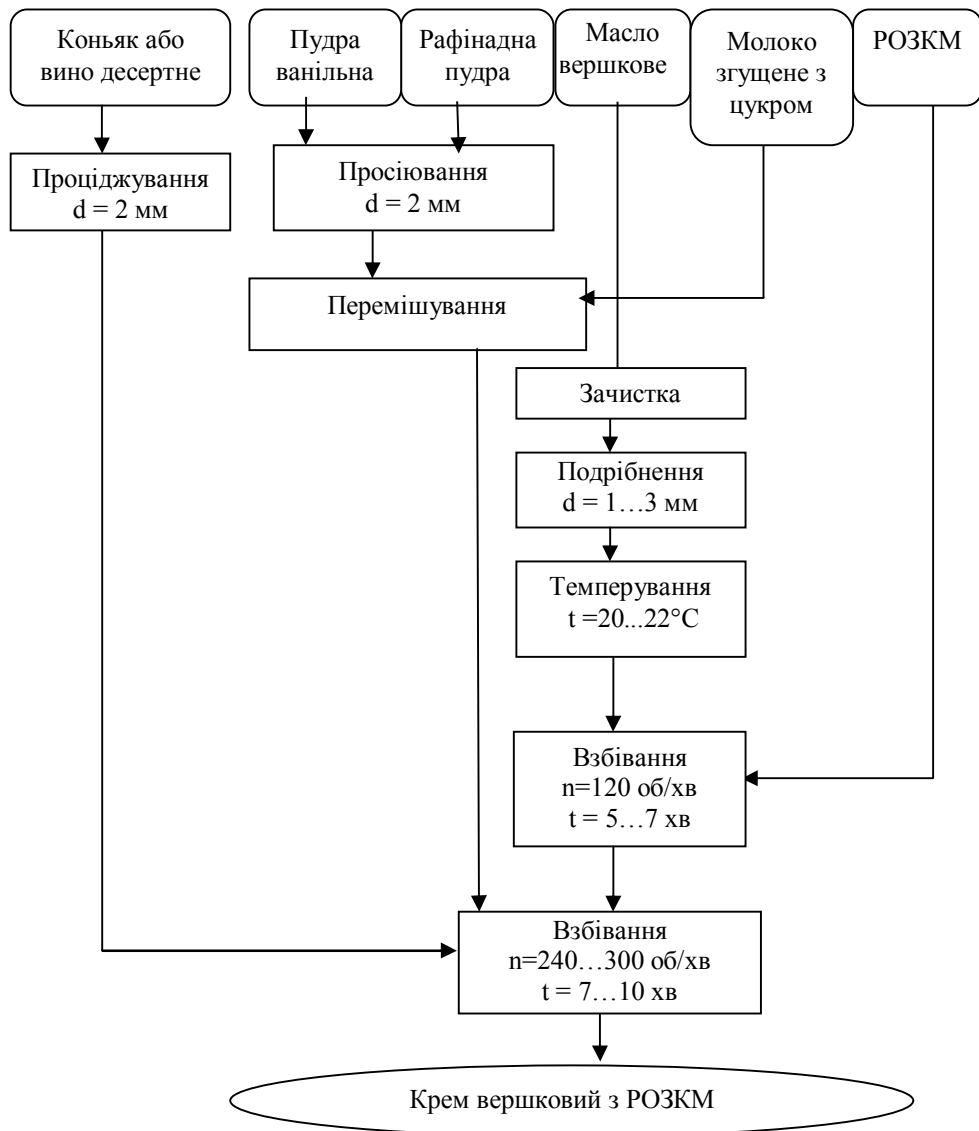


Рис. 9.8 -Технологічна схема приготування вершкового крему з використанням РОЗКМ

Таблиця 9.21

Порівняльна характеристика харчової і біологічної цінності кремів вершкових основного і з використанням РОЗКМ, на 100 г продукту

	Білки, г	Жири, г	Вуглеводи, г	А, мг	Каротиноїди, мг	В ₁ , мг	В ₂ , мг	РР, мг	С, мг	Е, мг	Калорійність, Ккал
Крем вершковий основний; (№30 Зб. рецептур)	1.4	33,2	36.9	0.27	0.18	0,01	0,04	0,09	0,25	-	428,5
Крем вершковий з додаванням РОЗКМ (7%)	0.8	37,7	33.5	3,8	5,6	0,01	0,04	0,09	0,25	2,2	485,1

9.3 Особливості виробництва пісочного тіста з використанням морквяно-жирового напівфабрикату (МЖН)

Борошняні кондитерські вироби завдяки високому вмісту вуглеводів, жирів і білків є висококалорійними, добре засвоєними продуктами, що володіють приємним смаком і привабливим зовнішнім виглядом. Ця група продукції має високий споживчий попит серед всіх верств населення, різних вікових груп [28; 95].

Проте борошняні кондитерські вироби, маючи високу енергетичну цінність, по харчовій цінності є неповноцінними.

Для збагачення борошняних кондитерських виробів значний інтерес представляють продукти рослинного походження як дешеві і менш трудомісткі у виробництві в порівнянні з продуктами тваринного походження [285].

Харчові волокна овочів на 40...50 % складаються з водорозчинних з'єднань, значної кількості целюлози, геміцелюлоз і невеликої кількості лігніну. У овочах разом із значною кількістю геміцелюлоз є багато пектинових речовин, які є природною протиотрутою, що зв'язують і виводять з організму токсичні елементи та нормалізують обмін речовин [37].

Овочі як компоненти борошняного тіста знаходять широке застосування у вигляді подрібненої сирої або відварної маси, соків, екстрактів, мезги, сухих порошоків і пластівців [32].

Під час виробництва рослинної олії, збагаченої каротиноїдами моркви, окрім основного продукту - рослинної олії, збагаченої каротиноїдами моркви, залишається морквяний порошок з рослинною олією, названий нами морквяно-жировий напівфабрикат. Даний продукт отримують під час відділення рослинної олії від морквяного порошку і він є цінною по біологічному і харчовому складу масою. Крім морквяного порошку, який є джерелом харчових волокон і вітамінів, даний напівфабрикат містить і рослинну олію, яка є джерелом поліненасичених жирних кислот. За харчовою цінністю даний продукт не поступається рослинній олії, збагаченої каротиноїдами моркви, і внаслідок цього є цінною сировиною для виробництва продуктів харчування.

Проведені численні дослідження по використанню сировини, що містить жири подібної консистенції дозволяють зробити висновок про доцільність застосування морквяно-жирового напівфабрикату в технології виробництва борошняних кондитерських виробів, а зокрема під час виробництва пісочного напівфабрикату. Нами вивчена можливість використання у виробництві виробів з пісочного тіста морквяно-жирового напівфабрикату, замінюючи їм вершкове масло.

Якість виробів з пісочного напівфабрикату визначається сукупністю властивостей, що характеризують органолептичні показники, вміст речовин, що визначають харчову цінність, енергетичну цінність, наявність небажаних компонентів з серії хімічних розпушувачів, консервантів, ПАВ і ін., а також показниками технологічності і економічності.

Основними напрямками по поліпшенню якості продукції даного виду є дослідження шляхів:

- поліпшення органолептичних показників (смаку, кольору, консистенції, форми, запаху);
- розширення асортименту і задоволення потреб населення, що ростуть;
- зниження енергетичної цінності виробів;
- зниження вмісту холестерину;
- забезпечення екологічної надійності;
- підвищення термінів зберігання;
- підвищення стійкості при транспортуванні.

9.3.1. Вивчення фізико-хімічних властивостей пісочного тесту на основі морквяно-жирового напівфабрикату

Пісочне тісто відноситься до пластично-в'язких структур. Воно містить значну кількість жиру і цукру. За аналог під час розробки нового виробу була вибрана рецептура основного пісочного напівфабрикату. Рецептура-аналог представлена в таблиці 9.22.

Таблиця 9.22

Рецептурний склад пісочного напівфабрикату

Найменування сировини	Масова частка сухих речовин, %	Витрата сировини на 10 кг н/ф, г	
		у натурі	у сухих речовинах
Борошно пшеничне вищого ґатунку	85,5	5154,0	4406,7
Борошно пшеничне вищого ґатунку (на підпил)	85,5	412,0	352,3
Цукор-пісок	99,85	2062,0	2058,9
Масло вершкове	84,00	3093,0	2598,1
Меланж	27,00	722,0	194,9
Натрій	50,00	5,2	2,6
двовуглекислий	0,00	5,2	0,0
Амоній вуглекислий	0,00	20,7	0,0
Есенція	96,50	20,6	19,9
Сіль	-	11494,7	9633,4
Загалом	94,50	10000,0	9450,0
Вихід			

Під час аналізу рецептурного складу пісочного напівфабрикату можна зробити висновок, що основною сировиною, що містить жири, під час його виробництва є вершкове масло. Розробляючи технологію введення морквяно-жирового напівфабрикату ми частину вершкового масла замінювали на морквяно-жировий напівфабрикат. Відсоток заміни визначався на підставі органолептичних показників тіста-сирцю і випеченого напівфабрикату. Технологія приготування пісочного напівфабрикату була традиційною. Органолептичні показники одержаних напівфабрикатів представлені в таблиці 9.23.

Аналізуючи таблиці 9.22 і 9.23 можна зробити висновок, що введення морквяно-жирового напівфабрикату до 20 % практично не змінює якісних характеристик пісочного напівфабрикату, як готового, так і

сирого. Проте введення 30 і більше відсотків морквяно-жирового напівфабрикату ведуть до погіршення органолептичних показників пісочного напівфабрикату. І чим більше заміна вершкового масла проводиться, тим більше видно погіршення органолептичних показників.

Таблиця 9.23

**Органолептичні показники тестових напівфабрикатів
з використанням морквяно-жирового напівфабрикату**

% заміни вершкового масла на морквяно- жировий напівфабрикат	Органолептичні показники напівфабрикатів сирого тіста		
	Консистенція	Кольор	Стан тіста
0 (контроль)	Пружно-пластична жирна маса	Світло-жовтий	М'якіш добро пористий, розсипчастий
10	Те ж з включенням часточок морквяного порошку	Жовтий	Те ж
20	Те ж	Жовтий	Те ж
30	Те ж	Інтенсивно жовтий	М'якіш менш розсипчастий
40	Те ж	Ярко жовтий	Те ж
50	Те ж	Те ж	Те ж

У таблиці 9.24 представлено органолептичні показники випеченого напівфабрикату. Можна зробити висновок, що заміна вершкового масла в пісочному тесті на морквяно-жировий напівфабрикат призводить до зменшення вологості виробів з одночасним збільшенням масової частки жиру. Масова частка цукру змінюватиметься не в натуральному виразі, а тільки в відсотках, оскільки чим вище відсоток

введення морквяно-жирового напівфабрикату в пісочний напівфабрикат, тим більше вміст сухих речовин в ньому унаслідок того, що жирова емульсія має вологість менше, ніж у вершкового масла.

Таблиця 9.24

Органолептичні показники випеченого напівфабрикату з використанням морквяно-жирового напівфабрикату

% заміни вершкового масла на морквяно- жировий напівфабрикат	Органолептичні показники			
	Консистенція	Колір	Смак і запах	Вигляд на розрізі
0 (контроль)	Пористий, розсипчастий н/ф	Світло-жовтий	Солодкий с присмаком жиру, запах приємний з ароматом есенції	Без грудочок та слідів непромесу
10	Те ж с включеннями грудочок морквяного порошку	Жовтий	Солодкий с присмаком моркви	Те ж
20	Те ж	Жовтий	Те ж	Те ж, але з включеннями морквяного порошку
30	Маса менш розсипчаста	Інтенсивно жовтий	Те ж, але смак моркви більш виражено	Те ж
40	Те ж	Ярко жовтий	Те ж	Те ж
50	Маса ще менш розсипчаста	Те ж	Те ж	Те ж

Разом з органолептичними показниками у нового виду пісочних напівфабрикатів вивчалися фізико-хімічні показники. Дані наведено у таблиці 9.25.

Таблиця 9.25

**Фізико-хімічні показники випечених пісочних напівфабрикатів
з додаванням морквяно-жирового напівфабрикату**

% заміни масла на морквяно- жировий п/ф	Воло- гість %	Масова частка цукру, % на суху речовину	Масова частка жиру, % на суху речов.	Луж- ність, град.	Здатність набряка- ємості, %
0(контроль)	5,3	21,0	25,0	1,8	155,0
10	5,3	20,0	26,0	1,8	156,0
20	5,25	18,5	27,4	1,8	154,0
30	5,2	17,4	28,0	1,8	154,0
40	5,16	16,0	28,5	1,9	152,0
50	5,04	15,2	29,3	1,9	151,0

На основі даних з дослідження одержаних органолептичних і фізико-хімічних показників напівфабрикатів нами була розроблена найбільш раціональна рецептура пісочного тіста в якій 20 % вершкового масла замінюється на морквяно-жировий напівфабрикат. Рецептуру пісочного напівфабрикату з використанням морквяно-жирового напівфабрикату представлено в таблиці 9.26.

Аналізуючи рецептурний склад пісочного напівфабрикату з використанням морквяно-жирового напівфабрикату, можна зробити висновок, що основними компонентами його рецептури є борошно, меланж і вершкове масло. Використовується борошно, що містить 28...30 % слабкої клейковини. Під час використання борошна з великою кількістю клейковини виходить затяжне, непластичне тісто. Під час замісу тіста частинки борошна починають швидко вбирати воду, набухаючи при цьому. Злипання набряклих частинок борошна в суцільну масу, що відбувається в результаті механічної дії на масу, що замішується, призводить до утворення тіста. Провідна роль в утворенні тіста з властивостями пружності, пластичності і в'язкості належить білковим речовинам борошна. Набряклі білкові речовини під час замісу утворюють в тісті губчастий «каркас», який обумовлює специфічні властивості тіста - його розтяжність і пружність. Під час виробництва пісочного тіста використовують «слабке борошно», тобто те, яке під час замісу тіста поглинає відносно мало води.

Окрім борошна пісочне тісто містить і інші види сировини, в першу чергу цукор і жир.

Цукор, впливаючи на смак і колір виробів, крім того володіє здатністю обмежувати набрякання, завдяки чому стає можливим регулювати ступінь набрякання білків і крохмалю борошна. Цукор,

знижуючи набрякання білків, робить істотний вплив на структуру тіста і якість готових виробів.

Таблиця 9.26

**Рецептурний склад пісочного тіста з використанням
морквяно-жирового напівфабрикату**

Найменування сировини	Масова частка сухих речовин, %	Витрата сировини на 10 кг н/ф, г	
		у натурі	у сухих речовинах
Борошно пшеничне вищого сорту	85,5	5154,0	4406,7
Борошно пшеничне вищого сорту (на підпил)	85,5	412,0	352,3
Цукор-пісок	99,85	2062,0	2058,9
Масло вершкове	84,00	2473,0	2077,3
Меланж	27,00	722,0	194,9
Морквяно-жировий напівфабрикат	92,00	620,0	570,4
Натрій двовуглекислий	50,00	5,2	2,6
Амоній вуглекислий	0,00	5,2	0,0
Есенція	0,00	20,7	0,0
Сіль	96,50	20,6	19,9
Разом	-	11494,7	9683,0
Вихід	94,50	10000,0	9450,0

Вологість 5,0±1,5%

Жири, що вводяться в тісто, також знижують набрякання колоїдів борошна. Адсорбційне зв'язуючись з крохмалем і білками, жири блокують можливі місця зчеплення колоїдних частинок, ослабляючи взаємний зв'язок між ними і тим самим перешкоджають проникненню вологи. Це сприяє зменшенню еластичності і підвищенню пластичності тіста.

Залежно від виду жиру, що використовується, істотно змінюється механізм і ефект пластифікації. Найбільшою перевагою володіють жири, що зберігають пластичність у великому інтервалі температур. Звичайне це досягається в поєднанні твердих і рідких жирів з різними температурами плавлення.

В процесі замісу тіста частинки жиру у вигляді як найтонших плівок розподіляються між частинками борошна, як би обволікаючи і змащуючи їх. Під час випікання тіста прошарки жиру між частинками борошна сприяють утворенню пористої структури і крихкості готових виробів. Чим тонше плівка жиру і чим більше їх у тісті, тим більше

пористу і крихку структуру матимуть готові вироби. Якщо жир збирається в тісті у вигляді крупних кульок, він не обволікає частинки борошна, погано утримується виробами і виділяється з них в процесі зберігання. Так поводить рідка рослинна олія. Твердий високоплавкий жир має велику в'язкість і малу пластичність і теж погано розподіляється серед частинок борошна, збираючись в крупні агрегати. Унаслідок вище викладеного, можна зробити висновок, що раціонально застосовувати під час виробництва пісочного тіста суміші твердих і рідких жирів, що і спостерігається в запропонованій нами технології.

Для аналізу ефективності введення в рецептурний склад пісочного напівфабрикату МЖН, була розрахована харчова і біологічна цінність пісочного напівфабрикату, що містить МЖН (табл. 9.27).

Таблиця 9.27

Порівняльна характеристика харчової і біологічної цінності пісочного напівфабрикату, що містить МЖН, на 100г продукту

Напівфабрикат	Білки, г	Жири, г	Вуглеводи, г	А, мг	Каротиноїди, мг	В ₁ , мг	В ₂ , мг	РР, мг	Е, мг	Калорійність, ккал
Пісочний напівфабрикат	6,8	26,9	62,2	0,20	0,07	0,10	0,2	0,9	-	502
Пісочний напівфабрикат, що містить МЖН	7,1	22,9	65,7	3,3	2,4	0,10	0,2	0,9	10,1	436

На підставі проведеного аналізу рецептурного складу пісочного напівфабрикату з використанням морквяно-жирового напівфабрикату, була розроблена технологічна схема виробництва пісочного напівфабрикату підвищеної харчової цінності. Технологічна схема представлена на рис. 9.9.

Як видно на рис. 9.9, запропонована нами технологічна схема не значно відрізняється від традиційної, що дозволяє застосовувати дану технологію без додаткових трудових і матеріальних витрат. Технологічний процес виробництва пісочного напівфабрикату з використанням морквяно-жирового напівфабрикату складається з наступних операцій: борошно пшеничне просівають через сито з осередками не більше 2,5 мм. Якщо борошно має низьку температуру, то його слід витримувати в теплому

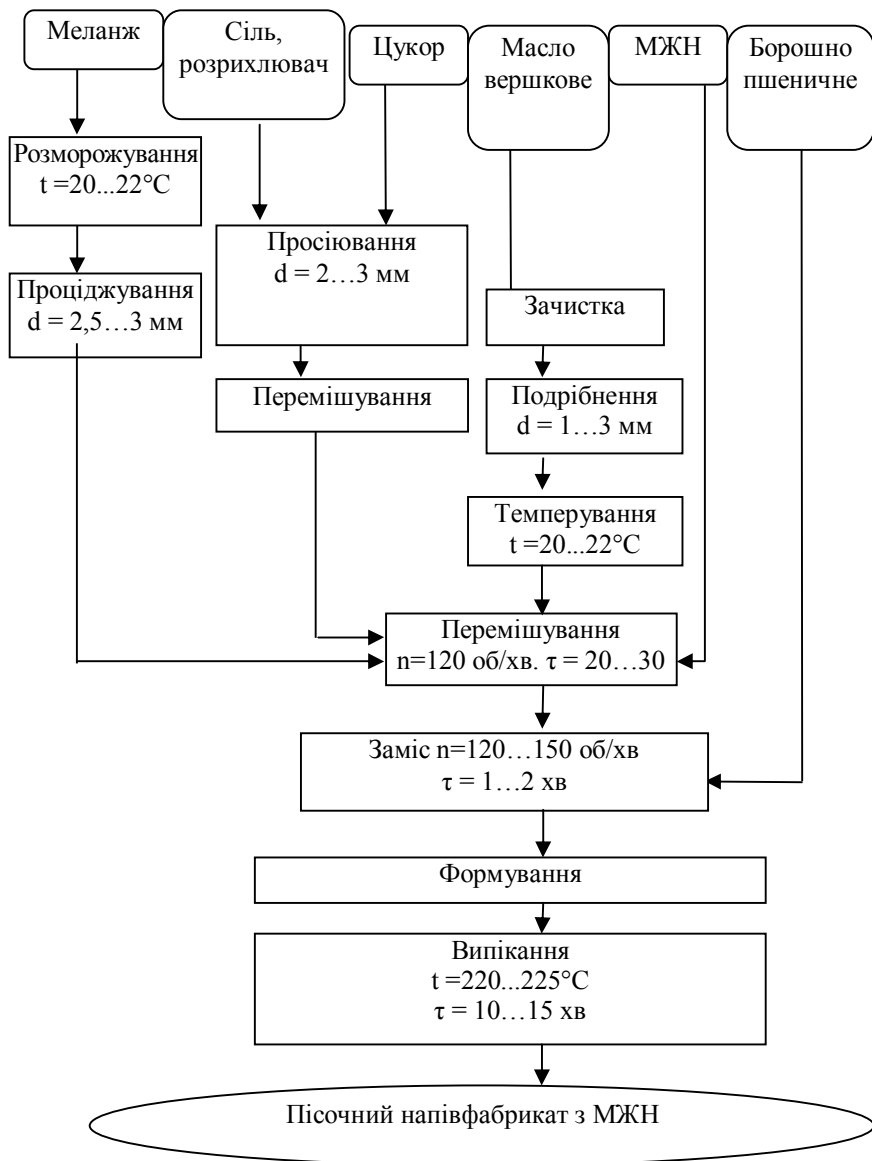


Рис. 9.9 -Технологическая схема приготування пісочного напівфабрикату з використанням морквяно-жирового напівфабрикату (МЖН)

приміщенні, до досягнення температури 12⁰ С. Банки з меланжем розкривають і меланж проціджують через сито з осередками розміром 2,5...3,0 мм. Масло вершкове ретельно зачищають з поверхні, розрізають на шматки. Цукор-пісок просівають через сито з розміром осередків не більше 3 мм. Натрій двовуглекислий, вуглекислий амоній і сіль просівають через сита з осередками 1,5...2,0 мм. У машину, тістомісилку, кладуть вершкове масло, морквяно-жировий напівфабрикат, додають цукор-пісок, меланж, натрій двовуглекислий, амоній вуглекислий, сіль, есенцію і перемішують на протязі 20...30 хв до отримання однорідної маси. Потім всипають борошно і продовжують заміс тесту не більше 1...2 хв. Тісто повинне мати гладку поверхню без грудочок і слідів непромішування, колір від жовтого до яскраво жовтого, приємний запах і легкий аромат моркви і есенції. Після приготування тісто піддається формуванню і випіканню. Випічка ведеться за температури 200...225⁰ С. Тривалість випікання залежить від виду напівфабрикату, що випікається.

На підставі проведених досліджень можна зробити наступні висновки:

- введення морквяно-жирового напівфабрикату до 20 % не змінює якісних характеристик пісочного напівфабрикату (органолептичні і фізико-хімічні показники відповідають нормативним);

- заміна вершкового масла на морквяно-жировий напівфабрикат призводить до зменшення вологості виробів з 5,3 % до 5,04, з одночасним збільшенням масової частки жиру від 25,2 % до 29,3;

- технологічна схема приготування пісочного напівфабрикату з використанням морквяно-жирового напівфабрикату не відрізняється від традиційної і може бути рекомендована до застосування на підприємствах харчової промисловості і харчування без додаткових матеріальних і трудових витрат;

- дана продукція може бути рекомендована для вживання будь-якими групами населення як лікувально-профілактична продукція, що містить харчові волокна і біологічно активні добавки.

10 РОЗРОБКА І ОБГРУНТУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ВМІСТУ ГРАНУЛ ІКРИ БІЛКОВОЇ ЧЕРВОНОЇ З ВИКОРИСТАННЯМ РОСЛИННОЇ ОЛІЇ, ЗАБАРВЛЕНИЙ КАРОТИНОЇДАМИ КРИЛЯ (РОЗКК)

В основу розробленої технології аналога лососевої ікри покладений метод екструзійного мікрокапсулювання із співвісних труб, встановлених за принципом «труба в трубі». Драглеутворювач поступає по зовнішній трубі, а вміст гранул - по внутрішній. Вміст на виході з труби обволікається розчином драглеутворювача і потрапляє в охолоджене середовище (кукурудзяна або соняшникова олія). Вихідний отвір зовнішньої труби закінчується пристроєм, який за рахунок кільцевого гідравлічного удару періодично із заданою частотою розділяє струмінь компонентів на краплі. Товщина оболонки гранул легко регулюється шляхом зміни зазору між трубками. Сформовані гранули переміщуються по колонці з маслом (формуєчим середовищем) до повного структуроутворення оболонки і потім відділяються.

Сформовані гранули, що складаються з прозорої еластичної оболонки і рослинної забарвленої олії не можуть на смак і запах імітувати рибну ікру. Для підвищення харчової, біологічної цінності гранул, поліпшення органолептичних властивостей, а також імітації «очка» до складу вмісту вводяться білкові і смакові добавки. Як останні використовуються гомогенізовані молочка риб, розчини модифікованих білків мінтаю і криля, концентровані рибні бульйони, гомогенат литки малоцінних видів риб, що додаються у вміст під час капсулювання. Так, найкращі органолептичні показники були досягнуті під час використання у якості наповнювачів гомогенізованих лососевих молок і ікри риб у кількості 10...15 % по масі.

Дані, наведені на рис. 10.1, свідчать про те, що гомогенізовані молочка мають досить високу в'язкість. У інтервалі температур 8...35⁰ С в'язкість гомогенату молок змінюється від 24 до 11 Па•с і закапсулювати компонент з подібною в'язкістю практично неможливо.

Розбавлення гомогенату молок водою у 2 рази приводить до зменшення його в'язкості майже в 5 разів, а в'язкість гомогенату молок, розбавленого у 2,5 разів - перевищує $9,0 \cdot 10^{-2}$ Па•с.

Враховуючи те, що в'язкість вмісту гранул не перевищує $1,6 \cdot 10^{-2}$ Па•с, в'язкість гомогенату молок, розбавленого у 2,5 раз є оптимальною. Скорочено гомогенат лососевих молок, розбавлений у 2,5 рази, надалі іменуватиметься - ГЛМ.

Щоб забезпечити незмішуваність розчину агару і вмісту гранул, гомогенат молок, розбавлений у 2,5 рази, з рослинною забарвленою олією капсулювали у вигляді емульсії другого роду. Зворотну емульсію одержували шляхом введення в РЗО при безперервному перемішуванні ГЛМ. Поступове введення ГЛМ в забарвлену олію і безперервне

перемішування забезпечили утворення зворотної емульсії - на зовнішній поверхні полярної (водної) фази утворилися масляні плівки, що перешкоджають зближенню крапельок, їх коалесценції і, кінець кінцем, змішуванню емульсії з розчином агару під час капсулювання.

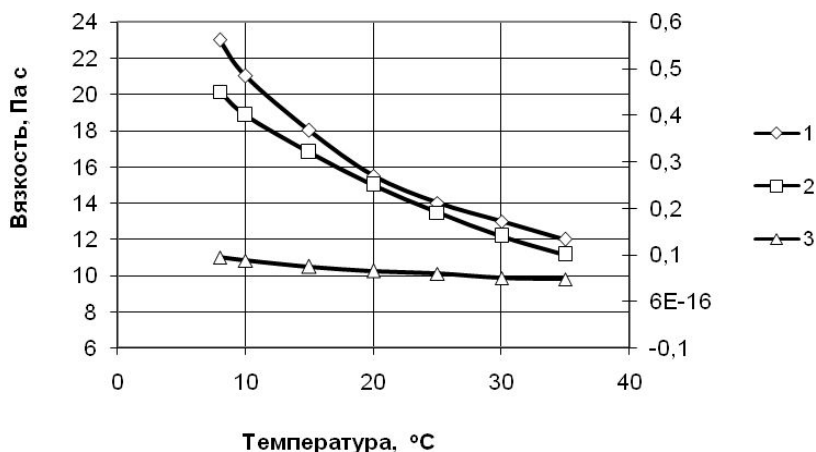


Рис. 10.1 - Вплив температури на в'язкість гомогенату лососевих молоко: 1 - не розбавлених водою; 2 - розбавлених водою у 2 рази; 3 - розбавлених водою у 2,5 рази

Для стабілізації процесу капсулювання і отримання нестійкої емульсії усередині гранул, додатково в її склад був введений розчин желатину. Присутність останнього в полярній фазі емульсії, що капсулюється, виключає змішування її з розчином за рахунок збільшення в'язкості при зниженні температури (час існування емульсії), а також є стабілізатором полярної фази емульсії.

Під час додавання желатину до ГЛМ в'язкість системи зростає пропорційно концентрації драглеутворювача. Особливе це помітно при зниженні температури. З'ясувалося, що температурний градієнт в'язкості суміші, що утворюється, вищий, ніж окремо взятих в тій же концентрації розчинів желатину і ГЛМ.

Під час введення 3 % желатину в ГЛМ за температури 35⁰ C в'язкість системи складає $7,4 \cdot 10^{-2}$ Па·с, а за 25⁰ C - досягає $4,25 \cdot 10^{-2}$ Па·с. Під час додавання 12 % желатину в ГЛМ в'язкість системи змінюється від $2,2 \cdot 10^{-2}$ до $1,8 \cdot 10^{-2}$ Па·с.

Відомо, що підвищення в'язкості в системі, пов'язано з просторово фіксованою, достатньо міцною структурою гелю системи, що швидко утворюється, при зміні температури [91].

Введення куховарської солі в полярну фазу емульсії, як смакової добавки, значно підвищує в'язкість (рис. 10.2).

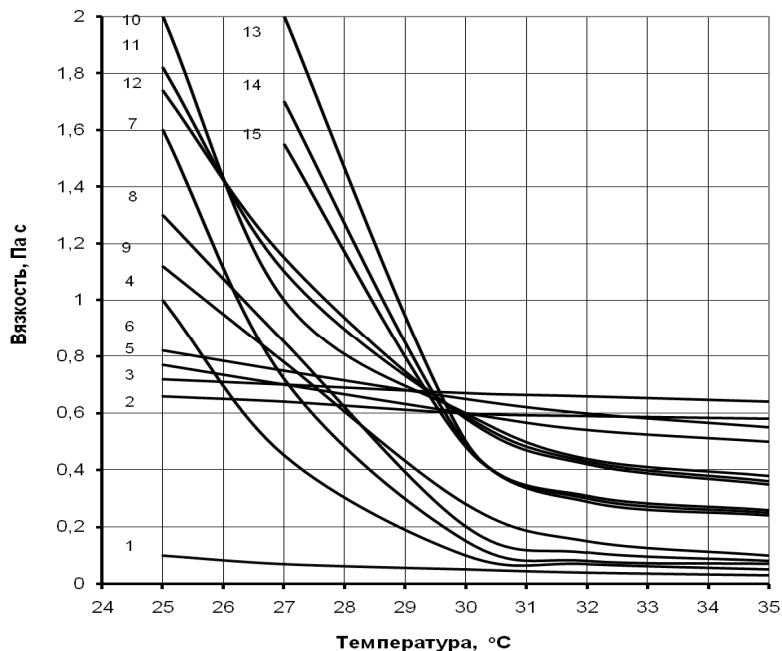


Рис. 10.2 - Вплив температури на в'язкість суміші:

1 - ГЛМ; 2- ГЛМ, 5 % NaCl; 3- ГЛМ, 10 % NaCl; 4- 3 % желатину, ГЛМ; 5- 3 % желатину, ГЛМ, 5 % NaCl; 6- 3 % желатину, ГЛМ, 10 % NaCl; 7- 6 % желатину, ГЛМ; 8- 6 % желатину, ГЛМ, 5 % NaCl; 9- 6 % желатину, ГЛМ, 10 % NaCl; 10- 9 % желатину, ГЛМ; 11- 9 % желатину, ГЛМ, 5 % NaCl; 12- 9 % желатину, ГЛМ, 10 % NaCl; 13- 12 % желатину, ГЛМ; 14- 12 % желатину, ГЛМ, 5 % NaCl; 15- 12 % желатину, ГЛМ, 10 % NaCl.

Під час введення до суміші, що складаються з ГЛМ і 3, 6, 9, 12% желатину, хлористого натрію в кількості 5 і 10 %, їх в'язкість змінюється по-різному. Система із вмістом 3 % желатину і 5 % куховарської солі за температури 35⁰ С має в'язкість $5,2 \cdot 10^{-2}$ Па·с, а при додаванні 10 % хлористого натрію - $5,6 \cdot 10^{-2}$ Па·с. Система із вмістом 6 % желатину і хлористого натрію у вказаній концентрації і за температури 35⁰ С має мінімальну в'язкість - відповідно $1,08 \cdot 10^{-2}$ і $1,62 \cdot 10^{-2}$ Па·с. У разі введення

5 і 10 % хлористого натрію у систему, що містять 9 і 12 % драглеутворювача, в'язкість їх відповідно складала - $3,86 \cdot 10^{-2}$ Па·с і $3,9710^{-2}$ Па·с, $2,76 \cdot 10^{-2}$ Па·с і $2,51 \cdot 10^{-2}$ Па·с.

Мінімальне значення в'язкості системи під час введення 6 % желатину, ймовірно, можна пояснити зміною її агрегативної стійкості.

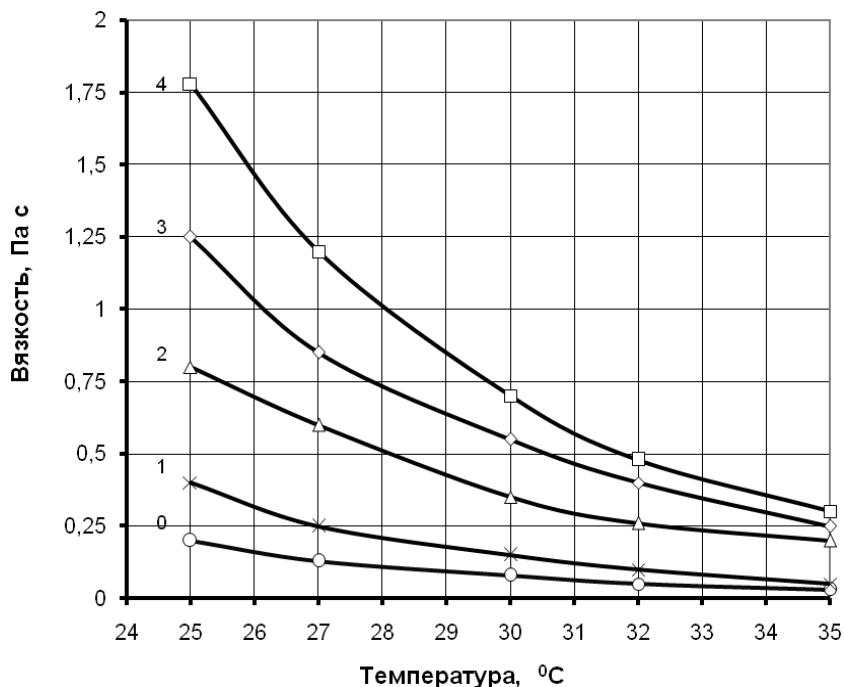


Рис. 10.3 - Вплив температури на в'язкість ГЛМ з різною концентрацією желатину:

0- ГЛМ; 1- ГЛМ, 3 % желатину; 2- ГЛМ, 6 % желатину; 3- ГЛМ, 9 % желатину; 4- ГЛМ, 12 % желатину

Мабуть, макромолекули желатину, адсорбуючись на поверхні частинок молока, покривають їх надмолекулярним шаром і адсорбційні шари, що утворилися, заряджаються іонами Na. Таким чином, адсорбційно-сольватні оболонки, що оточують частинки, мають однойменний заряд, що ослабляє сили зчеплення, зменшуючи при цьому в'язкість системи.

Підвищення концентрації куховарської солі при незмінному вмісті драглеутворювача призводить до зростання в'язкості системи. Подібне явище

можна пояснити перерозподілом води в системі, оскільки хлористий натрій є водовіднімаючим засобом з іонами, що активно гідратуються [91].

Зміна властивостей системи, що містить 6 % желатину, є найбільш сприятливим чинником під час мікрокапсулювання екструзійним методом, оскільки за температури 30...35⁰ С система має мінімальну в'язкість і забезпечує стабільний режим капсулювання гранул.

В'язкість системи - дисперсної фази (гомогенат лососевих молок, розбавлений у 2,5 рази, 6 % желатину і 5...10 % хлористого натрію) - при пониженні температури в інтервалі від 35 до 25⁰ С змінюється від 1,05 до 1,29•10⁻² Па•с, а в'язкість дисперсного середовища (рослинної забарвленої олії) в цьому ж інтервалі температур змінюється всього лише від 3,9 до 6,3•10⁻² Па•с (рис. 10.4).

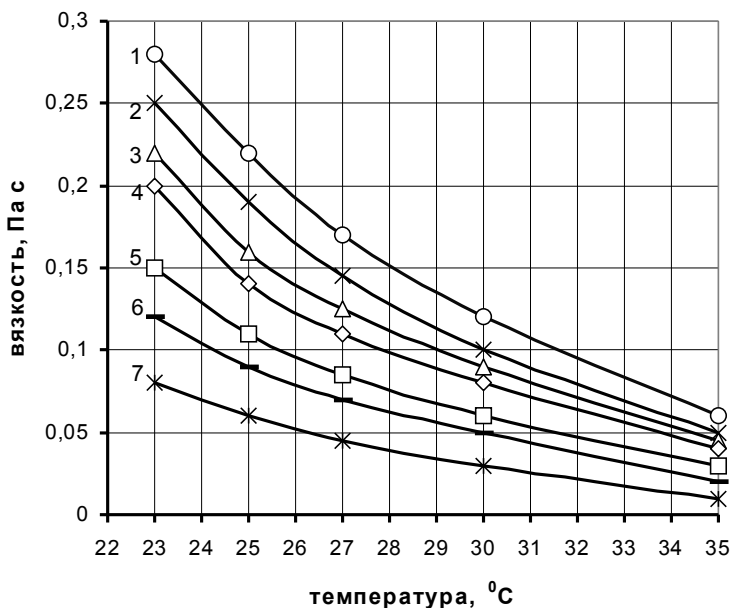


Рис. 10.4 - Вплив температури на в'язкість емульсії з різною концентрацією дисперсної фази: 1- 70 %; 2- 60 %; 3- 50 %; 4- 40 %; 5- 30 %; 6- 20 %; 7- 0 % (рослинна олія)

В'язкість одержаної емульсії другого порядку значно відрізняється від в'язкості компонентів, присутніх в ній. Зміна температури в інтервалі від 35 до 30⁰ С робить незначний вплив на в'язкість емульсії. У зв'язку з тим, що температура плавлення желатину відміченої концентрації близько 30⁰ С, в інтервалі температур від 30 до 23 із збільшенням частки дисперсної фази в'язкість емульсії зростає. Так, під час введення в РЗО до дисперсної фази

в'язкість емульсії за 23⁰ С зростає таким чином: 20 % - $1,02 \cdot 10^{-1}$; 30 % - $1,29 \cdot 10^{-1}$; 40 % - $1,82 \cdot 10^{-1}$; 50 % - $2,17 \cdot 10^{-1}$; 60 % - $2,52 \cdot 10^{-1}$; 70 % - $2,76 \cdot 10^{-1}$ Па·с. У інтервалі температур від 35 до 30⁰ С, в'язкість емульсії (вмісту гранул), незалежно від концентрації дисперсної фази, не перевищує $1,60 \cdot 10^{-1}$ Па·с. Ці результати свідчать про можливість капсулювання з різною концентрацією дисперсної фази за вказаною температурою.

Збільшення змісту дисперсної фази у складі емульсії особливо важливо, оскільки дозволяє одержати продукт з більш вираженими органолептичними властивостями. Проте під час розробки технології аналога ікри лососевих риб одним з основних є завдання отримання нестабільної емульсії з мінімальною тривалістю «життя», щоб в сформованих гранулах вона мимоволі деемульгувалася без застосування відомих способів руйнування. Як відомо для цього необхідно на поверхні розділу дисперсних систем створити максимальне значення вільної енергії, яка досягається відсутністю емульгаторів і приблизно рівним об'ємом двох рідин, що не змішуються [110].

На процес деемульгування перш за все впливає температура, з підвищенням якої його швидкість зростає. Дослідження поведінки емульсії і тривалості її існування за температури 18⁰С, яка відповідає температурі зберігання сформованих гранул в збірці установки показали, що в початковій період «життя» емульсія є мікрогетерогенною системою, в якій ГЛМ, желатин і хлористий натрій диспергувані в РЗО. При цьому краплі мають строго сферичні форми, що відрізняє їх від емульсії з високими концентраціями дисперсної фази, де крапельки з форми кульок перетворюються на многогранники в результаті наявності адсорбційних шарів емульгатора.

Перемішування двох рідин викликає розбивання їх на циліндри, які стають нестійкими і розбиваються на великі краплі, а розпад великих на маленькі крапельки відбувається на останніх стадіях емульгування під дією різних деформацій. Механізм розриву краплі складається з витягування краплі, додання їй ниткоподібної форми і розриві її з утворенням ряду крапель. При механічному утворенні емульсії виходять краплі різних розмірів і остаточно «доля» краплі, коли швидкість перебігу зовнішньої рідини зростає, залежить від відношення в'язкості рідин, що не змішуються.

Експериментальні дослідження показали, що ступінь дисперсності емульсії значно впливає на режим капсулювання гранул. Для стабільного режиму формування ступінь дисперсності вмісту повинен відповідати $1 \cdot 10^{-4} \dots 1 \cdot 10^{-5}$ м, яка досягається при $5 \dots 12 \text{ с}^{-1}$ небезпечної мішалки (рис. 10.5).

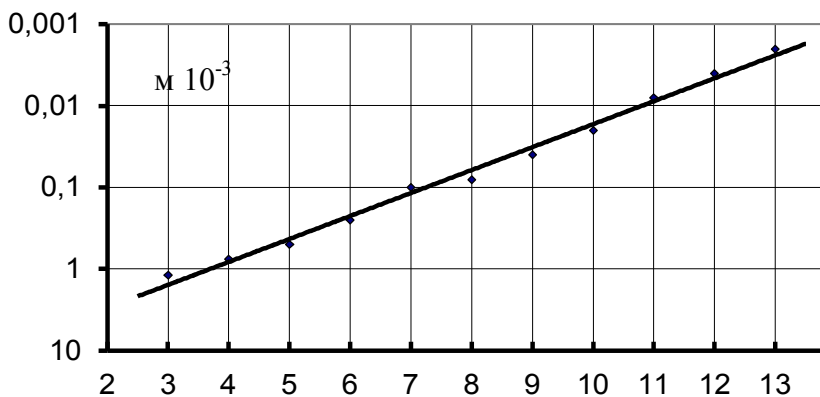


Рис. 10.5 - Залежність розмірів крапельок емульсії від частоти обертання мішалки

Також встановлено, що ступінь дисперсності залежить від форми мішалки, резервуару, в якому відбувається емульгування, і їх розмірів. Найбільш раціональною тривалістю перемішування є (3...6) · 60с, подальше диспергування помітної зміни властивостей емульсії не викликає.

Розроблена рецептура вмісту гранул, що містить близько 40% по масі дисперсної фази і що становить майже половину її об'єму, а також відсутність у складі емульсії емульгатора забезпечили необхідну умову отримання гранул з прозорим вмістом за рахунок капсулювання їх емульсією з короткою тривалістю «життя». Після гранулювання малі краплі емульсії коалесціювали, утворюючи краплі великих розмірів, таким чином компоненти з нестабільного стану переходять в термодинамічно стійкий.

Унаслідок надмірної енергії на міжфазній поверхні агрегативна нестійкість виявляється в мимовільному деемульгуванні. У початковій стадії, після 56 °С з крапель дисперсної фази утворюються агрегати. У подальшому після зберігання емульсії крапельки з'єднуються в одну велику краплю і розшарування фаз стає більш вираженим, утворюються дві фази: РЗО і дисперсна.

З вищевикладеного виходить, що ступінь дисперсності емульсії для капсулювання гранул аналога ікри лососевих риб повинен бути в межах $1 \cdot 10^{-4} \dots 1 \cdot 10^{-5}$ м, час існування емульсії (вмісту гранул) за температури 18° С не повинна перевищувати (30...40) · 60 с.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Левачев М. М. Новые аспекты биологических качеств пищевых жиров / М. М. Левачев. – М.: Журнал всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева, 1978,23,4,443.
2. Петровский К. С. Гигиена питания / К. С. Петровский.—М.: Медицина, 1975.— 400 с.
3. Интернет-ресурс Омега 3-6-9 / А. Мусиук . Режим доступа: <http://f-journal.ru/>
4. Химический состав пищевых продуктов (под ред. И. М. Скурихина и В. А. Шатерникова). — М.: Пищевая промышленность, 1984.-327с.
5. Зиновьев А. А. Химия жиров [Текст] / А. А. Зиновьев. – М. : Пищепром издат, 1952. – 551с.
6. Химия жиров / Б.Н. Тютюнников. – М. : Колос, 1992. – 448с.
7. Химия жиров и продуктов переработки жирового сырья / В. С. Стопцкий. — М. : 1992.— 286 с.
8. Денисова С. А. Пищевые жиры / С. А. Денисова, Т. В. Пилипенко. – М. : ОАО «Издательство «Экономика», 1998. – 79 с. (Товарный справочник).
9. Масло подсолнечное. Технические условия: ДСТУ 4492:2005— [Чинний від 2006-01-01]. — К.: Держспоживстандарт України, 2006. — IV, 231 с. —(Національний стандарт України).
10. Габелко С. В. Исследование пищевой ценности рыжикового масла и его применения в предприятиях питания. Дисс. ... канд. техн. наук. Харьков, 1994[Текст] —150 с.
11. Симакова И. В. Исследование пальмового масла в технологии производства фритюрной продукции. Дисс. ... канд. техн. наук. – Санкт-Петербург, 2004 [Текст] – 162 с.
12. Олії купажовані. Технічні умови: ДСТУ 4536:2006 [Чинний від 2008-01-01]. — К.: Держспоживстандарт України, 2006. — IV, 231 с. — (Національний стандарт України).
13. Артамонов П. А. Переэтерификация жиров [Текст] / П. А. Артамонов – М.: Пищепромиздат,1962.
14. Спреды и смеси топленые. Общие технические условия: ГОСТ Р 52100-2003 [Вводится с 2004-01-01]. – М.: Госстандарт РФ, 2003.
15. Спреди та суміші жирів. Загальні технічні умови: ДСТУ 4445-2005 [Чинний від 2006-01-01]. — К.: Держспоживстандарт України, 2006. — IV, 231 с. —(Національний стандарт України).
16. Спиричев В. Б. Дефицит микронутриентов и отечественные продукты лечебно-профилактического питания для его коррекции / В. Б. Спиричев. – М.:Институт питания АМН, 1998.- 48 с.
17. Недостаточность витамина А и ксерофтальмия. Доклад совместного совещания ВОЗ /ЮСАИД // Серия технических докладов ВОЗ

– Женева: 1974.- 93 с.

18. Смоляр В.И. Дифференцированный механизм радиозащитного действия нутриентов / В.И. Смоляр, Н. С. Салий // Материалы научно-техн. конф. «Эколого-гигиенические проблемы питания населения». - К., 1992. - С. 27-28.

19. Березовский В. М. Химия витаминов / В. М. Березовский. – М.: Пищ. пром-сть, 1973.- 632 с.

20. Иванец В. Н. Гигиенические аспекты, технология и аппаратурное оформление витаминизации пищевых продуктов / В. Н. Иванец, В. М. Поздняковский, В. Б. Спиричев. - Кемерово. -1998. – 35 с.

21. Кхандуджа К. Л., Возможная роль перекисного окисления в образовании активных продуктов канцерогенов в норме и при гиповитаминозе витамина А / К. Л. Кхандуджа, Б. К. Семин, Т. Д. Есанова и др. // Свободно-радикальное окисление липидов. - М., 1976. - С.131-132.

22. Горлов И. Ф., Новые мясные и молочные продукты с биологически активными веществами / И. Ф. Горлов, Т. Б. Чепрасова, Л. Г. Сапожникова // Пищ. пром-сть, 1997. - № 4.- с. 32-38.

23.ТУ 5749-488-05-02-92 "Циклокар".

24.ТУ 01-92 "Аквакарин".

25.ТУ 01-005/30-03-92. "Бета-каротин водорастворимый жидкий пищевой (Веротрон)".

26.Шатнюк Л. Н. Новые виды мармеладно-пастильных изделий, обогащенные β-каротином. / Л. Н. Шатнюк, В. Б. Спиричев, Г. Ф. Леонтьева и др. // Обзорная информация. - М.: АгроНИИТЭИП, 1992. Вып. 7.

27.Сирохман І. В. Наукові проблеми зберігання жирів та поліпшення споживчих властивостей жировмісних продуктів: Автореферат дис...д-ра техн. наук: спец. 05.18.15 / І. В. Сирохман. – Київ: Київський державний торговельно-економічний університет, 1995.- 46 с.

28.Беркетова Л. В. Содержание пищевых волокон в кондитерских изделиях / Л. В. Беркетова, М. П. Григорьева, И. М. Скурихина // Пищ. пром-сть. - 2000. - №3. - С. 37.

28.Беркетова Л.В. Витаминизация пищевых продуктов / Л. В. Беркетова, Т. Г. Мухамеджанова // Пищ. пром-сть. - 1998. - №3. - С. 18.

29. Е. В. Использование каротиноидов в качестве красителей / Е. В. Климантова // Пищ. пром-сть. - 1996. - №6. - С. 28.

30.Аршиева Е. А. Влияние чистого каротина и липидной фракции моркови и стойкость кулинарных жиров при хранении / Е. А. Аршиева // Изв. ВУЗов. Пищ. технол. - 1996.- №1. - С. 104-108.

31.Беркетова Л. В. Сохранность витаминов С, Е, бета-каротина при производстве кондитерских изделий / Л. В. Беркетова, М. П. Григорьева, И. М. Скурихина // Пищ. пром-сть. - 2000. - №1. - С. 60.

32.Кудинова С. П. β-каротин в продуктах / С. П. Кудинова, Р. В.

Казарян // Пищ. пром-сть. - 1989. - №10. - С. 23.

33. Биологически активные вещества пищевых продуктов. Справочник / В. В. Петрушевский, В. Г. Гладких, Е. В. Винокуров и др. - К.: Урожай, 1992. – 192 с.

34. Кочетков А. А. Современная теория позитивного питания и фундаментальные продукты / А. А. Кочетков, А. Ю. Колесников, В. Н. Тужилкин и др. // Пищ. пром-сть. - 1999. - №4. - С. 24.

35. Карагодина З. В. Фосфолипиды растительные пищевые как стабилизаторы масляных растворов β -каротина / З. В. Карагодина, В. Л. Лупинович, В. В. Рисник, М. М. Левачев // Вопросы питания. - 1995. - №4. - С. 37-39.

36. Конышев В.А. Питание и регулирующие системы организма / В. А. Конышев. - М.: Медицина, 1985. – 222 с.

37. Воршал Г. М. Характеристика майонезов «Провансаль» и «Солнышко» / Г. М. Воршал, Е. Н. Савинова, В. Б. Губанова // Масло-жировая пром-сть. - 1995. - №2. - С. 16.

38. Цыганова Т. Б. Применение масляной формы β -каротина в производстве кондитерских изделий / Т. Б. Цыганова, В. С. Рыбчинская, М. Ю. Сиданова // Тез. докл. науч. конф. "Проблемы рационального питания детского и взрослого населения, проживающего на территориях, пострадавших в результате аварии на Чернобыльской АЭС". - Брянск, 1993.

39. Луцкая Б. П. Получение красителей из растительного сырья / Б. П. Луцкая, Н. И. Славущая. - М.: Пищ. пром-сть., 1977. - 125 с.

40. Тутьлян В. А. Биологически активные добавки в питании человека (оценка качества и безопасности, эффективность, характеристика, применение в профилактической медицине) / В. А. Тутьлян, Б. П. Суханов, А. Н. Австриевский, В. М. Поздняковский. - Томск: НТЛ, 1999. - 45 с.

41. Остроумов Л.А. Новые функциональные ингредиенты на основе облепихи / Л. А. Остроумов, Л. В. Терещук // Пищ. ингредиенты. - 2000. - №1. - С. 52.

42. Лукьянчиков М. С., Использование природных экологически чистых добавок в лечебном и профилактическом питании / М. С. Лукьянчиков, Э. Е. Хачатурян, Т. В. Калашникова // Тез. докл. III Международного симпозиума «Экология человека: проблемы и состояние лечебно-профилактического питания». - М., 1994 - С. 173-174

43. Пат.2017438 Россия, МКИ А 23 L 1/302. Способ витаминизации пищевых продуктов / Дуденко Н. В., Кривко Н. П., Славгородская И. П. (Украина); заявитель и патентообладатель Харьк. инст. обществ. питания - № 4944276/13; Заяв.10.06.91; Опубл. 15.08.94, Бюл. №15.-6 с.

44. Тутьлян В. А. Потребность в пищевых веществах, повышающих резистентность организма к действию неблагоприятных последствий аварии на ЧАЭС, и специальных продуктах питания, обогащенных этими

веществами / В. А. Тугельян, А. К. Батурин, В. Б. Спиричев, Л. Н. Шатнюк. // Утв. МЗ СССР 14.08.91, №5798-91.

45. Спиричев В. Б. Коррекция дефицита микронутриентов в России - опыт и перспективы / В. Б. Спиричев, Л. Н. Шатнюк, О. В. Большаков // Пищ. пром-сть. - 2000. - №4. - С. 57.

46. Ефремов В. В. Витамины в питании и профилактике витаминной недостаточности / В. В. Ефремов. - М.: Медицина, 1969. - 98 с.

47. Залевская Л. М. Растительные масла как компоненты препаратов лечебного назначения / Л. М. Залевская, С. Н. Волотовская. - 1992. - В.1.

48. Арутюнян Н. С. Технология переработки жиров: Учеб., 3-е изд. / Н. С. Арутюнян. - М.: Пищепромиздат, 1999. - 452 с.

49. Кудрицкая С. Е. Каротиноиды плодов и овощей / С. Е. Кудрицкая. - К.: "Вища школа", 1990. - 230 с.

50. Карнаухов В. Н. Биологические функции каротиноидов / В. Н. Карнаухов. - М.: Наука, 1988. - 240 с.

51. Будинчевич М., Вербашкина З., Туркулов И. Стабильность к окислению жиров с добавками из натуральных антиоксидантов / М. Будинчевич, З. Вербашкина, И. Туркулов // Тезисы докладов Национ. Науч.-техн. конф. с международным участием « Новые тенденции развития масло-жировой промышленности». - Балчик. - 1987. - С. 28-29.

52. Метлицкий Л. В. Биохимия плодов и овощей / Л. В. Метлицкий. - М.: Экономика, 1970. - 271 с.

53. Красочкин В. Т. Корнеплодные растения (семейство маревых - свекла, семейство зонтичных - морковь, петрушка, пастернак) / В. Т. Красочкин. Под ред. П. М. Жуковского. // Культурная флора СССР. - Л.: Колос, 1971. - Т.19. - 432 с.

54. Томберг А. А. Морковь / А. А. Томберг. Под ред. В. И. Эдельштейна. - М.: Московский рабочий, 1962. - 72 с.

55. Сазонова Л. В. Корнеплодные растения: морковь, сельдерей, петрушка, пастернак, редис, редька / Л. В. Сазонова, Э. А. Власова. - Л.: Агропромиздат. Ленингр. отд-ние, 1990. - 262 с.

56. Garncarek B., Czaragowski A., Piercej F. Wiazanie metali ciezkich przez wybrane polisacharydy // XXVII sesja naukowa komitetu technologii i chemii zywnosci PAN "Postepy w technologii, przechowalnictwie i ocenie jakosci zywnosci". - Szczecin, 1996. - p. 176.

57. Абрамова Л. И. Анатомия, морфология и систематика растений / Л. И. Абрамова. - М.: МГУ, 1990. - 130 с.

58. Дьяченко В. С. Овощи и их пищевая ценность. - М.: Россельхозиздат, 1979. - 158 с.

59. Каталог районированных сортов овощных, плодовых и ягодных культур, рекомендуемых для консервной промышленности. - М.: Агропромиздат, 1986. - 114 с.

60. Быков В. П. Химический состав и технологическая

характеристика криля-сырца / В. П. Быков, А. Я. Сторожук // Научн.тр. Всес.научн.исслед.ин-та рыбного хозяйства и океан.; под ред. Быкова В.П. – М., 1981. – С.7-15.

61. Рогожин С.В. Антарктический криль в проблеме ликвидации дефицита животных белков / С. В. Рогожин // Вестник АН СССР. – 1986. – №1. – с. 21–35.

62. Майструк П. Н. Криль и крилепродукты в питании человека / П. Н. Майструк, Габович Р. Д. – К.: Здоровье, 1984. – 150 с.

63. Студеницкая И. С. Научно-промышленное исследование антарктического криля / И. С. Студеницкая. – М.: ЦНИИТЭРХ, 1985. – №2. – С. 21.

64. Smol L. Shrimp with big potential // Food Eng. Int. – 1980. – V.5. – N2. – P. 24-26.

65. Ellington T.E., Mohr V. Lipides in antarctic Krill (11-th Scandinavian Symposium on Lipides). – 1980. – 356 p.

66. Christians O. Vorkommen, Fang und Verarbeitung des Krills// Nahr. Meer.-Berlin e.a. – 1981. – S. 50-59.

67. Освоение и комплексное использование сырьевых ресурсов антарктического криля / Научн.отчет ВНИРО. – М., 1983. – 97 с.

68. Исследование технологических характеристик и процессов обработки антарктического криля // Научн. тр. АтлантНИРО. – Калининград: – 1981. – 91 с.

69. Ржавская Ф. И. Исследование состава липидов криля / Ф. И. Ржавская, Е. А. Сакаева, Т. А. Дубровская // Научн.тр./ Всес. научн. исслед. ин-т рыб. хоз. и океан.; под ред. В.П. Быкова. – М., 1981. – С. 24-30.

70. Касаткина О. Т. Содержание каротиноидов и природных антиоксидантов в липидах криля [Текст] / О. Т. Касаткина, Т. В. Лобанова // Науч.тр./ Всес.научн. исслед. ин-т. рыбн. хоз. и океан.; под ред. Быкова В.П. – М., 1981. – С. 31-38.

71. Ржанская Ф. М. Содержание каротиноидов (астаксантина) в глазах криля / Ф. М. Ржанская, Г. М. Меняева // Рыбное хозяйство. – 1981. – №9. – С. 72-73.

72. Grantham G.I. The utilization of Krill // Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations. – 1997. – №10. – P. 61.

73. Seder A., Loshner D. Antioxidant Sinergisten aus Antarktic Krill// Fette, Seifen, Antarktic hm. – 1985. – Bd.87. – №11. – S.454-459.

74. Protasowiska A. Carotenoids in frozen antarctic Krill and in some of its semifinished products// Acta aliment. Pol. – 1985. – №2. – P.235-245.

75. Бахалдина Л. П. Каротиноиды криля / Л. П. Бахалдина, В. С. Кривич // Науч.тр./ АтлантНИРО. – Калининград, 1981. – С. 72-80.

76. Katsumi Y., Wataru M. Composition of caratenoids in antarctic Krill// Bull. Jap.Soc. Sci. Fish. – 1983. – Bd.49. – №9. – P.1417-1420.

77. Рейсовый отчет научной группы ИНЭОС АН СССР, ВНИРО

МРХ СССР / Экспедиция на НПС «Зунд». – 1979-80. – М. – 1980. – 85 с.

78. Гудвин Г. Сравнительная биохимия каротиноидов / Г. Гудвин. – М.: Иностранная литература. – 1954. – С. 107.

79. Сафронова Т. М. Краткая характеристика гликолипидов криля / Т. М. Сафронова, С. И. Шнейдерман // Рыбное хозяйство. – 1981. – №9. – С. 73-74.

80. Фан-Юнг А. Ф., Технология консервирования плодов и овощей / А. Ф. Фан-Юнг, Б. Л. Флауменбаум, А. К. Изотов. – М.: Пищепромиздат, 1969. – 608 с.

81. Рузина И.А. Новые виды майонезов / И.А. Рузина, С. К. Антропов, И. Б. Чекмарева. – М.:ЦНИИТЭИПищепром, 1978. – 20 с.

82. Шейдман Л. О. Производство витаминов / Л. О. Шейдеман – М.: Пищ. пром-сть, 1973. – 438 с.

83. Нечаев А. П., Пищевые добавки / А. П. Нечаев, А. А. Кочеткова, А. И. Зайцев. – М.: Колос, Колос-Пресс. 2002. - 256 с.

84. Бреженер С. П. Витамины. / С. П. Бреженер – М.: Гос. издат. медицинской литературы, 1959. – 350 с. – (Библиотека среднего медработника)

85. Нечаев А. П. Пищевые добавки: учебно-метод. пособие / А. П. Нечаев, А. А. Кочеткова. – М. – 1999. – 157 с.

86. Климантова Е. В. Использование каротина в качестве красителей / Е. В. Климантова // Пищ. пром-сть. – 1996. – № 6. – С. 15.

87. Колотилова А. И. Витамины, химия, биология и физиология, роль / А. И. Колотилова, Е. П. Глушанов. – Л.: Изд-во Ленинградского ун-та, 1976. – 359 с.

88. Арутюнян Н. С. Технология переработки жиров / Н. С. Арутюнян. – Л.: Химия, 1985. –103 с.

89. Ефремов В. В. Витамины в питании и профилактике витаминной недостаточности / В. В. Ефремов. – М.: Медицина, 1969. – 112 с.

90. Нагорный В. М. Витаминный обогатитель для пищевых продуктов / В. М. Нагорный, Ф. В. Перцевой, А. В. Паранич // Тез. докл 2 Всесоюзн.конф. "Проблемы индустриализации общественного питания страны", 12-14 декабря 1989 г. – Харьков, 1989.

91. Биоантиокислители. – М.: Наука, 1975. – 266 с.

92. Гинзбург А. С. Основы теории и техники сушки пищевых продуктов / А. С. Гинзбург. – М.: Пищ. пром-сть, 1973. – 528 с.

93. Колотилова А.И., Витамины. Химия, биохимия и физиологическая роль / А. И. Колотилова, Е. П. Глушанов. – Л.: Изд-во. Ленинградского ун-та, 1976. – 234 с.

94. Кудинова С. П. Перспективы использования β-каротина / С. П. Кудинова, Р. В. Казарян // Пищ. пром-сть. – 1990. – №9. – С. 20.

95. Katrangi N.A., Kanlan L.A., Stein E.A. Separation and quantitation of serum p-carotene and other carotenoids by high performance

liquid chromatography//J. of Lipid Research. – 1984. – V. 25. – P. 400-406.

96. Сушка пищевых растительных материалов: учебн. пособие. – М.: Пищ. пром-сть, 1971. – 439 с.

97. Белоус А. И. Научные основы технологии сублимационного консервирования / А. И. Белоус, И. Д. Цветков. – М.: Пищ. пром-сть, 1985. – 240 с.

98. Гуйко Е. И. Сублимационная сушка в пищевой промышленности / Е. И. Гуйко. – М.: Пищ. пром-сть, 1972. – 430 с.

99. Потапов В.О. Рациональні режими сушіння овочів змішаним теплопідводом: Автореферат дис....к-та техн.наук: 05.18.12. / В. О. Потапов – Одеський технологічний інститут харчової промисловості. – Одеса, 1994. – 16 с.

100. Куцакова В. Е. Интенсификация тепло- и массообмена при сушке пищевых продуктов / В. Е. Куцакова, А. И. Богатырева. – М.: Агропромиздат, 1987. – 235 с.

101. Камсулина Н. В. Обогащение пищевых продуктов витаминами и биологически активными веществами / Н. В. Камсулина // Тезисы докладов международной конференции молодых ученых «Химия и биотехнология пищевых веществ. Экологически безопасные технологии на основе возобновляемых природных ресурсов». – М. – 2000. – С. 112-113.

102. Gutler R.G. Carotenoids and retinol. Their possible importance in determining longevity of primate species//Proc. Nat. Acad. Sci. USA. – 1984. – V.81. – P. 7627-7631.

103. Габович Р. Д. Гигиенические основы охраны продуктов питания от вредных химических веществ / Р. Д. Габович, Л. С. Припутина. – К.: Здоров'я, 1987. – 148 с.

104. Витамины и каротиноиды фирмы «Хоффманн-Ла Рош» для пищевой промышленности: каталог. – М., 1998. – С. 27-32.

105. Барабой В. А. Проксидантна ланка окислювального гомеостазу та малих доз іонізуючої радіації та малої інтенсивності / В. А. Барабой, С. А. Олійник, Ю. В. Хмелевський // Укр. біохім. ж-л. – 1994. – Т. 66. – № 3. – С. 3-16.

106. Азнаурьян М.П., Организация производства майонеза на перепрофилируемых предприятиях / М. П. Азнаурьян, В. Д. Сухонос, Г. Г. Фаниев // Масло-жировая пром-сть. – 1986. – № 9. – С. 5-6.

107. Christians O. Vorkommen, Fang und Verarbeitung des Krills // Nahrung aus Meer. – 1980. – S. 142-156.

108. Андреев М. П. Разработка технологического процесса получения сыromороженного фарша из крыла: автореф. дис. на соискание уч. степени канд. техн.наук: спец. 05.18.04 «Технология мясных, молочных и рыбных продуктов» / М. П. Андреев. – М., 1982. – 25 с.

109. Перцевой Ф. В. Разработка технологии производства икры белковой красной: дис. ... канд.техн.наук: 05.18.16 / Ф. В. Перцевой. – М. – 1983. – 173 с.

110. Перцевой Ф. В. Физико-химические показатели и технологические свойства витаминизированного окрашенного масла / Ф. В. Перцевой // Тез. докл. Всес. науч. конф. «Проблемы индустриализации общественного питания страны» (Харьков, 11-12-октября 1984 г.) / Мин-во торговли УССР, Харьк. ин-т обществ. питания – Харьков: ХИОП, 1984. – 395 с.

111. Флауменбаум Б. Л. Математический расчет «формул» стерилизации консервов / Б. Л. Флауменбаум // Изв. вузов. Пищ. технология. – 1959. – №3. – С. 126.

112. Вендт В. П. Изучение свойств белковых изолятов из криля и изыскание путей выделения каротиноидных пигментов и холестерина из липидов криля / В. П. Вендт, З. М. Деценко, Г. Л. Волков // Науч. тр. / АтлантНИРО. – Калининград, 1981. – С. 34-41.

113. Долганова Н. В. Исследование химического состава крилевых подпрессовых бульонов / Н. В. Долганова, Т. Г. Капитоненко // Научн. труды ВНИИРО / под ред. Быкова В.П. – М. – 1981. – С. 106-112.

114. Шишков Д. Исследование количественного состава и антиокислительного действия токоферолов, содержащихся в маслах получаемых по разным технологическим режимам / Д. Шишков, Г. Щунанов, А. Андреев. – София, 1979. – №3. – С. 17-22.

115. Влияние термической обработки на физико-химические свойства изолированных белков криля / П. П. Пивоваров, Е. С. Вайнерман, Л. А. Бутенко, С. В. Рогожин // Научн. труды ВНИРО: под ред. Быкова В.П. – М. – 1981. – С. 45-49.

116. Ребиндер П. А. К теории эмульсии / П. А. Ребиндер // Коллоидный ж-л. – 1946. – Т. 8. – №3. – С. 157-173.

117. Изучение состава витаминизированного окрашенного масла / А. В. Паранич, В. М. Нагорный, Ф. В. Перцевой, П. П. Пивоваров, В. П. Максимец // Тез. докл. Всес. конф. «Проблемы индустриализации общественного питания страны» (Харьков, 11-12-октября 1984 г.) / Мин-во торговли УССР, Харьк. ин-т обществ. питания. – Харьков. – 1984. – 395 с.

118. Ржавская Ф. М. ИК-спектроскопия липидов криля / Ф. М. Ржавская, Е. И. Долганова // Рыбное хозяйство. – 1981. – №12. – С. 55.

119. Штерн Э. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии / Э. Штерн, К. Тиммонс. – М: Мир, 1974. – 108 с..

120. Biernacka T., Baranka H. Zastosowanie spectrometru absozpcyjenerj w podezer wieni i razprozenia Romana w cheminbuasow tliaz crowych ich pochdryek // Pollena. – 1983. – 27. – №4. – S. 69-73.

121. Корнева Е. П. Изучение структуры фосфолипидов соевых масел методом ИК- спектроскопии / Е. П. Корнева, Н. А. Пономарева, Н. С. Арутюнян // Изв. вузов Пищевая технология. – 1984. – №3. – С. 48-51.

122. Наканиси Ю. ИК - спектры и строение органических соединений / Ю. Наканиси. – М.: Мир, 1965. – 475 с.

123. Белами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л.

Белами. – М.: Иностранная литература, 1963. – 234 с.

124. Флауменбаум Б. Л. Основы консервирования пищевых продуктов / Б. Л. Флауменбаум, С. С. Танчев, М. А. Гришин – М.: Агропромиздат, 1986. – 493 с.

125. Сборник технологических инструкций по производству рыбных консервов и пресервов. – М.: Легкая и пищ. пром-сть. – 1984. – 408 с.

126. Ерин А. П. Образование комплексов α -токоферола со свободными жирными кислотами / А. П. Ерин, В. И. Скрипин, В. Е. Каган // Докл. АН СССР. – 1983. – Т. 273. – № 2. – С. 489-793.

127. Ушкалова В. М. Содержание, антиокислительная активность токоферолов в пищевых липидах / В. М. Ушкалова // Вопросы питания. – 1986. – № 3. – С. 10-17.

128. Тютюнников Б. Ч. Химия жиров / Б. Ч. Тютюнников. – М.: Пищ. про-сть, 1974. – 446 с.

129. Lee Jong-Ho, Fujimoto Kenshiro, Kaneda Takashi. Peroxide - decomposing activities of antarctic krill lipids and certain other oils // Agr. And Biol. Chem. – 1983. – V. 47. - N9. – P. 2001-2007.

130. Крутинский Г. В. Применение антиоксидантов для предотвращения разрушения вит. А в жире / Г. В. Крутинский, Е. Д. Ильин, В. Е. Кулясова // Рыбное хозяйство. – 1977. – № 2. – С. 75.

131. Лясковская Ю. Н. Изучение действия антиокислителей на стойкость пищевых жиров / Ю. Н. Лясковская. – М.: Пищ. пром-сть, 1965. – 75 с.

132. Справочник технолога плодоовощного консервного производства: под редакцией В. И. Гогачева. – М.: Легкая и пищ. пром-сть, 1983. – 408 с.

133. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности / Н. Н. Семенов. – М.: АН СССР, 1958. – 136 с.

134. Павловский П. Б. Биохимия мяса и мясопродуктов / П. Б. Павловский, В. В. Пальмин. – М.: Пищепромиздат, 1963. – 376 с.

135. Эммануэль Н. М. Торможение процессов окисления жиров / Н. М. Эммануэль, Ю. Н. Лясковская. – М.: Пищепромиздат, 1961. – 235 с.

136. Holman R. T. and others. Progress in the chemistry of fats and other lipids. – London, 1954, (V. 2).

137. Endress J. G., Bhalariao V. R., Kummerow F. A. Thermal oxidation of synthetyc triglicerides. – JAOCS, 1962, 39, 2, 118.

138. Wolf J.P. Connaissances actuelles sur l'alteration des corps gras. – Revue francaise des corps gras. – 1959, 6, 5, 275

139. Вартанян А. С. О последовательности образования продуктов окисления н-декана / А. С., Вартанян, З. К. Майзус, Н. М. Эммануэль. // ЖФХ. – 1956. – Т. 30. – 856-862.

140. Кауфман Х. П. Химические превращения жирных кислот и глицеридов. Обзор иностранной литературы по вопросам масло-бойно-

жировой промышленности / Х. П. Кауфман. – Л., вып. 17, 1959.

141. Kaufman H. P. Thieme J. G. Neuzeitliche Techaologia der Fette und Fettproducte. – Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, 57, № 12, 1040.

142. Пиро Б. Влияние меди на стойкость масла в условиях холодного хранения / Б. Пиро, П. Жамотт. // РЖХ. – 1955. – № 10. – 20398.

143. Ржехин В. П. Окислительные процессы в растительных маслах и методы их предотвращения: Труды 1-й научной сессии [«Проблемы жира в питании»] (Ленинград, 22-23 июня 1959 г.) / Мин-во пищ.ю пром., ВНИИЖ. – Л.: ВНИИЖ, 1959. – с. 156-183.

144. Biliek G. Veranderunger der Fette unter Fritierbedingun-gen und deren analytische Erfassung Chemische Veränderungen der Fette beim Fritieren. – Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1973, 75, № 10, 582.

145. Ellis Q. W. Autoxidation of the fatty acids. – Biochemical journal, 1936, 37, № 5, 753.

146. Pardun H., Blass J., Kroll S. Veranderunoen der Fette un-ter Fritierbedingen und deren analytische Barteilung und des Ge-brauchs wertes und analytic von Frietierfelten. – Fettee, Seifen, Anstrchmittel, 1974, 76, № 4, 151.

147. Ramanathan V. The real oxidation of methyl esters of fatty acids. – J. Amer. Oil Chem. Soc., 1959, 36, № 6, 244.

148. Хомутов Б. И. Хранение пищевых жиров / Б. И. Хомутов, Л. Н. Ловачев. – М.: Экономика, 1972. – 160 с.

149. Голант Б. Я. Повышение стойкости жиров и жиросодержащих продуктов / Б. Я. Голант, Н. А. Петров. – М.: Пищепромиздат, 1958. – 96 с.

150. Tappel A. In book S. O. Lundberd «Autoxidation and anti-oxidations». – New York, 1961, p. 325.

151. Козин Н. И., О действии железа на скорость процесса окислительной порчи жиров / Н. И. Козин, Л. Н. Ловачев. // Сб. научных трудов МИНХ им. Г. В. Плеханова. – М.: 1956. – вып. 8. – 164 с.

152. Ловачев Л. Н. Влияние меди на процессы самоокисления в сливочном масле / Л. Н. Ловачев. //Рефераты докладов и сообщений на IX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии. – М.: Наука, 1965.

153. Козин Н. И. О действии железа на скорость процесса окислительной порчи жиров [Текст] / Н. И. Козин, Л. Н. Ловачев. // Сб. научных трудов МИНХ им. Г. В. Плеханова. – М.: 1956. – вып. 8. – 164 с.

154. Gemeinschaftsarbeiten der DGF, 72 Mitteilung. Die Hydrierung von Fetten. – Fette, Seifen, Anstr., 1977, 79, 12, 465.

155. Нагорный В. М. Разработка технологии витаминизированных окрашенных масел с целью использования их в консервированных продуктах: автореферат дис. на соискание уч. степени канд.техн.наук: спец. 05.18.16 «Технология продукции обществ. питания» / В. М. Нагорный. – Одесса, 1987. – 20, [1] с.

156. Борисенко Л. А. Курс лекций по пищевым добавкам [Электронный ресурс] /Л. А. Борисенко. – Режим доступа:

<http://www.meat-club.ru/forum/viewtopic.php?p=7677>.

157. Дорожкина Т. Новое поколение антиоксидантов – чистая этикетка. DuPont Nutrition&Health Дюпон Питание и Здоровье [Электронный ресурс] / Л.А.Борисенко. – Режим доступа: dantrade.net/article/?ID=96.

158. Бренц М. Я. Ускоренный метод определения качества фритюра / М.Я.Бренц. // Общественное питание. – 1968. – №11. – с. 42.

159. Лобанов Д. И. Физико-химические изменения подсолнечного масла в результате тепловой обработки / Д. И. Лобанов, М. Я.Бренц и др. –Материалы XV научной сессии Института питания АН СССР. – 1964. – Т. 6. – С. 40.

160. Вирич Л. Я. Улучшение качества продукции общественного питания / Л. Я. Вирич, А. В. Хижняк, Л. З. Шильман. –К.: Техника, 1981. – 80 с.

161. Максимец В. П. Обоснование и совершенствование методов контроля качества пищевых продуктов:дис. ... докт. техн. наук: 05.18.16 / Максимец Виталий Павлович. – Харьков, 1989. – 389 с.

162. Максимец В. П. Современные представления о термическом превращении жиров (обзор) / В. П. Максимец. // Изв. вузов СССР. Пищевая технология, 1988. – № 6. – с. 8-18.

163. Chang S. S., Peterson R. J.» Chi-Tang Ho. Chemical Reactions involved in the Deep-Fat Frying of Foods. –J. Amer. Oil Chem. Soc, 1978, 55, № 10,718.

164. Crampton E. W., Cqmmmon R. H., Farmer F. A. and others. I Studies to determine the nature of the damage to the nutritive value of some vegetable oils from heat treatment. – J. Nutrition, 1953, 49 5 333

165. Croon L. B., Rogstad A., Leth T., Kiutamo T. A copipara-1 tive study of analytical methods for quality evaluation of frying fat. – Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1986, 88, № 3, 87. '

166. Izaki Y., Joshikawa Sh., Uchiyama M. Effect of ingestion of thermally oxidized oil on peroxidative criteria in fats. – Lipids, 1984, 19, 5, 324.

167. Kern W., Willerrain M. Dber die Autoxidation ungesattig-ter Verbindungen. – Die Makromolekulare Chemie, 1955, 15, № 1 36.

168. King F. B. and others. The relative value of various lards and others fats for the deepfat frying of potato chips. – J. of Agricultural Research. – 1936, 53, 5, 369.

169. May W. A., Peterson R. J., Chang S. S. Chemical reactions involved in the deep-fat frying of food. – J. Amer. Oil Chem. Soc., 1983, 60, № 5, 990.

170. Perkins E. G., Nutritional and chemical changes ocurring in heated fats. A review. – Food Technology, 1960, 11, № 10, 508.

171. Rutkowski A., Witkowski S. Wpliw tworzyw i zawatosci powietrza w praze na stabilno&c oleju rzepakowego. – Prace institutow i laboratoriow w wbadawczych przemyslu spozywczego, 1960, 10, №2, 57.

172. Franzke G., Goble R., Noack G. Dber der Gehalt und iso-
cyanaten und Vinyl-Ithioxazolidon in Rapsaat und Rapsol. – Die Nahrung, 1975,
19, 525-620.

173. Ziombski H., Luszcz A. Zmiany zachodzace w tluszczach podczas
smarenie roznnych produktow w warunkach kontrolowanego i nie
kontrolowanego ogrzewanie. – Roczn. Panst. Zakl. Hig., 1976, 27, 3, 317.

174. Hansen S. L. and others. Nonvolatile components produced in
triolein during deep-fat frying. – J. Amer. Oil Chem. Soc., 1994, – 71, 11, 1239.

175. Шильман Л. З. О механизме образования вторичных
продуктов окисления при гидротермическом воздействии на масла /
Л.З.Шильман // Тр. ДВИСТ, Владивосток. – 1970. – Вып. I. – 128 с.

176. Эмануэль Н.М., Цепные реакции окисления углеводов в
жидкой фазе / Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус. – М.:
Наука, 1965. – 375 с.

177. Усенко В. Ф. Исследование и разработка способов стаби-
лизации термостойкости фритюрных жиров, применяемых в об-
щественном питании : дис. на соискание уч. степени канд. техн. наук:
спец.05.18.16 «Технология продукции общественного питания» / В. Ф.
Усенко. – М., 1972. – 202 с.

178. Сушко Л. И. Стабилизация качества фритюрного жира в
условиях длительного нагревания / Д. И. Сушко, Н. С. Алекаев, С. И.
Чеснокова. // Известия вузов. Пищевая технология. – 1979. – №2. – с. 66-68.

179. Максимец В. П. Торможение термоокисления и термополи-
меризации кулинарного жира при нагреве в атмосфере инертного газа / В. П.
Максимец. // Изв. вузов СССР. Пищевая технология. – 1976. – №6. – с. 60-68.

180. Максимец В. П., Исследование жира «белорусский», гретого
в атмосфере инертного газа / В. П. Максимец, Э. Ф. Кравченко, А. Н.
Колесник. // Изв. вузов. Пищевая технология. – 1979. – №2. – с. 25-29.

181. Сергеев А. Г. Обработка жиров и масел под вакуумом и в
атмосфере инертного газа / А. Г. Сергеев. – Л.: ВНИИЖ, 1957. – 50 с.

182. Беляев М. И. Совершенствование процессов тепловой
обработки продуктов в общественном питании / М. И. Беляев, Л.
З.Шильман. – М.: Экономика, 1975. – 112 с.

183. Беляев М. И. Влияние вакуума на показатели фритюрных жиров
при высокотемпературном нагреве / М. И. Беляев, Л. З. Шильман, Г. Н.
Положенцев // Маслобойно-жировая промышленность. – 1973. – № 8. – с. 37.

184. Беляев М. И. Влияние температурных полей жарочных
поверхностей на удельные расходы жира и качество изделий / М. И. Беляев,
Л. Г. Загоскина. // Сб. «Общественное питание». – 1972. – №8. – с.38.

185. Cowan J. C. Polymerization, Copolymerization and isome-
rization. – J. Amer. Oil Chem. Soc., 1954, 31, № 11, 529.

186. Privett O. S. Studies of the heat polimerization and solvent
segregation of vegetables oils. – J. Amer. Oil Chem. Soc., 1947, 24, №6, 204.

187. Sunderland E. Drying oil polimerization. – J of oil and color chemistry association, 1945, 28, 2, 137.

188. Rost H. E. Oxy polymere ein analytisches Problem der Fett-chemie. I – Fette, Seifen, Anstichmittel, 1959, 71, № 8, 609; II – ibid., 1969, 71, № 10, 718.

189. Вышеслава М. Я. О возможном канцерогенном и коканцерогенном действии перегретых жиров (обзор) / М. Я. Вышеслава. // Вопросы питания. – 1966. – № 4. – с. 88.

190. Al-Shaikh H. P., Mancini-Filho J., Smith L. M. Improving quality of used deep-frying fats. – J. Amer. Oil Chem Soc., 1985, 62, 4, 635.

191. Sedlacek B A. Studium der UV-Spektren erhitzter Fette. – Die Nahrung, 1973, 17, № 6, 629.

192. Инструкция по жарке изделий во фритюре в предприятиях общественного питания и контролю за качеством фритюрных жиров. / Минторг СССР, 1989.

193. Масла растительные. Метод определения перекисного числа: ГОСТ 26593-85. – [Введен в действие с 1986-01.01]. – М.: Госстандарт СССР, 1985. – 16 с.

194. Bates R. W. Quality deep-fat frying food. – Food engeneer-ing, 1952, 24, № 12, 82.

195. Iliescu G. M. Dorarea nostrurarii materiilor grase prin speetrophotometric in infrarosu. – Ind. alim., 1974, 25, 2, 87.

196. Benczeck. Dber die Carbonylbande der Lipide im IR-Bereich wahrend der Autooxidation. – Z. Anal. Chem., 1975, 274, 1, 19.

197. Максимец В. П. Изучение термических превращений жиров методом ИК-спектроскопии / В. П. Максимец. // Изв вузов. Пищевая технология. – 1979. – №4. – с.35.

198. Максимец В. П. ИК-спектры гретого жира / В. П. Максимец. – Там же . – 1987. – №2. – с.50.

199. Smockiewiczowa A. ta in. Zastosowanie spektroskopii w podczerwieni do badania zmian olejow roslinnych podczas ogrzewania. – Chem. anal., 1976, 21, 4, 891.

200. Руководство по методам исследования и технологическому контролю и учету производства в масло-жировой промышленности. – Л.: ВНИИЖ, 1967. Т. I.—Кн. 2.

201. Бренц М. Я. Ускоренный метод определения качества фритюра / М. Я. Бренц. // Общественное питание. – 1968. – № 11. – с.42.

202. Здобнов А.И. Исследование некоторых изменений подсолнечного и хлопкового масла при гидротермической обработке: дис. на соискание уч. степени канд.техн.наук: 05.18.16 / Здобнов Алексей Иванович.— М.: МИНХ им.Г.В.Плеханова, 1965. – 196 с.

203. Федак Н. В. Технология очистки подсолнечного масла после фритюрной жарки в предприятиях питания: дис. на соискание уч. степени канд. техн. наук: 05.18.16 / Федак Наталья Васильевна. – Харьков, 1997. – 164 с.

204. Paquot C. Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives, 2.507. Determination of Polar Compounds in Frying Fats. – Pure and Appl. Chem., 1982, 54, 1, 242.

205. Серговская С. С. Ингибирование процессов окисления растительного масла : автореферат дис. на соискание уч. степени канд. хим. наук. / С. С. Серговская – Донецк, 1980. – 16 с.

206. Fritsch G. W. and others. Changes in dielectric constant as ; a measure of frying are deterioration. – J. Amer. Oil Chem. Soc., 1979, 56, 8, 746.

207. Ziombski H. Zmiany fizyczne, chemiczne i wartosci odzw-czej w tibszych ogrzewanych. I – Rocz. Panst. zakl. big., 1979, 30, № 5, 473; II – ibid., 1980, 31, № 6, 593.

208. Временная технологическая инструкция по жаренью изделий во фритюре в предприятиях общественного питания и контролю за качеством фритюрных жиров. / Минторг СССР, 1976. – 24 с.

209. Кладовщикова Л. Ю. Совершенствование методов контроля за соблюдением норм вложения жиров и степени их термического окисления: дис. на сосикание уч. степени канд. техн. наук: 05.18.16 / Л. Ю. Кладовщикова. – Л.: 1983. – 164 с.

210. Мижа Н. В. Технология стабильной жировой композиции. для жарки кулинарных изделий: дис. на соискание уч. степени канд. техн. наук: 05.18.16 / Н. В. Мижа. – М.: 1989. –145 с

211. Масла растительные. Методы определения показателя преломления: ГОСТ 5482-59. – [Введен в действие с 1960-01-01]. – М.: Госстандарт СССР, 1960.

212. Штерн Э. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии / Э. Штерн, К. Тиммонс. – М.: Мир., 1974. – 295 с.

213. Максимец В.П. ИК-спектроскопическое исследование термоокисления масла при фритюрной жарке продуктов / В. П. Максимец, Н. В. Федак. // Известия вузов. Пищевая технология. – 1983. – №1-2. – с.54-58.

214. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. – М.: ИЛ, 1963. – 590 с..

215. Левонтин Б. Н. Поточные линии заготовочных предприятий / Б. Н. Левонтин. – М.: Госторгиздат, 1973. – 84 с.

216. Шильман Л. З. Изменение в подсолнечном масле при обжаривании картофеля, вызванные несовершенством жарочной машины / Л. З. Шильман, Ю. Г. Матюшова. // Сб. «Общественное питание». – К.: Техника, 1976. – вып. 12. – с. 12-13.

217. Козин Н. И. Вымораживание хлопкового масла из бензиновых растворов / Н. И. Козин, Е. И. Азарх. // «Вопросы питания». – 1983. – №2. – с. 35.

218. Купчинский П. Д. Фракционирование хлопкового масла / П. Д. Купчинский. // Труды ВНИИЖ. – 1957. – вып. 17. – с. 18-24.

219. Adams C. E., Pakhurst G. K., Voorhees V. Winterizing of

cottonsaed are from solutions in liquid carbonhydrogeniums. – Oil and Soap, 1934, 43.

220. Bailey A. F. Industrial oil and fat products. – New-York, 1951.– 860 с.

221. Mehlenbacher V. C. Analysis of fate and oils. – New York, 1960.

222. Martens W. G., Rubin L. J., Teasdale B. F. The production of salad oil by cristalization with solvents. –J, Amer. Oil Chem. Soc., 1961, 38, 6, 286.

223. Шильман Л.З. Изучение сравнительной стойкости к окислению некоторых растительных масел при гидротермическом воздействии: дис. на соискание уч. степени канд.техн.наук: 05.18.16 / Шильман Лев Залманович. – М.: МИНХ им.Г.В Плеханова,1966. – 180 с.

224. Шильман Л. З. Об устойчивости к нагреванию хлопкового масла, рафинированного и салатного / Л. З. Шильман. // «Изв. вузов. Пищевая технология». – 1964. – №5. – с. 14-18.

225. Ловачев Л. Н., Значение фосфолипидов при длительном хранении подсолнечного масла. / Л. Н. Ловачев, И. Ф. Родионова //Тез. докл. конф. «Сохранение качества и снижение потерь пищевых продуктов» (Ленинград, 23-24 сент.1984) – Л., 1984. – 136 с.

226. Pokorny J. Studium autoxidace nekterich rostlinnych olejtri vyssych teplot. Sb. – Vysoka skoly chemiko-technologike v Praze, 1958.

227. Денисов Е. Т.,. Катализ солями металлов переменной валентности в реакциях жидкофазного окисления [Текст] / Е. Т. Денисов, Н. М Эммануэль. – Успехи химии, 1960, 29 вып. 12, 1409.

228. Руубер Э. О влиянии металлов на качество масла [Текст] / Э. О. Руубер. – Молочная промышленность, 1951. № 11, 20.

229. Cooney P. M. and others. Influence of heat on oxidation Stability and on effectiveness of metal-inactivating agents in vegetable oils. – J. Amer. Oil Chem. Sec., 1958, 35, № 11, 152.

230. Heaton F. W., Uri H. The aerobic oxidation of unsaturated fatty acids and their esters: cobalt stearate-catalysed oxidation of linoleic acid. – J. of lipid research, 1961, 2, 152.

231. Inhold K. V. Metal catalysis. In book «Symposium on foods: lipids and their oxidation». – Westport, 1962.

232. Kern W., Willerrain H. Die Kutalyse der Autoxidation ungesattigter Verbindungen. – Angewandte Chemie, 1955, 67, № 19/20, 573.

233. Lemon H. W. and others. Autoxidation of methyl esters of peenut oil fatty acid. The effects of incubation temperature and of added iron on infrared absoption spectra and on other changes. – Canadian journal of tehnology, 1951, 29, № 12, 523.

234. Pokorny J. Der Einfluss von Metallspuren auf die Aktivitat phenolisher Antioxidaution. – Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1964, 66, № 12, 1059.

235. Pokorny J. Der Einfluss von Copper Auf die Autoxidation der Nahrung Fette und Oleu. – Zeitschurt fur Lebensmittel, untersuchung und

Forschung, 1963, 123, № 5, 363.

236. Tafel K., Romminger K. Papierchromatographischer Nachweis und Wirkung von Spurenmetallen in Nahrungsfetten. – Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1956, 58, № 2, 104.

237. Uri H. Physico-chemical aspects of autoxidation. In book «Autoxidation and antioxidant» (w. o. Lundberg). – New-York, 1961, p. 91.

238. Vioque A. and others. Trace elements in edible fats. – J. Amer. Oil Chem. Soc., 1965, 42, № 4, 344.

239. Stull J.W. and other. A study of the effect of nordihydroguaiaretic acid in the oxygen absorption of the phospholipid fraction of milk. II. The effect of synergists, metallic catalysts and pH. – Journal of dairy science, 1951, 24, 3, 187.

240. Morris S.G. and others. Metal deactivation in lard. – Journal of the Amer. Oil Chem. Soc., 1950, 27, 3, 105.

241. Mroczkowski B., Ossowska A. Ustalenie testow stabilnosci dla olejow i tluszczow. – Prace instytutow i laboratoriow badawczych przemyslu spozywczego, 1961, 11, № 3, 1.

242. Бурштейн А. И. Методы исследования пищевых продуктов [Текст] / А. И. Бурштейн. – К.: Госмедиздат УССР, 1963.

243. Столярова Е. Л. Спектрофотометрия ионизирующих излучений / Е. Л. Столярова. – М.: Атомиздат, 1964.

244. Шильман Л. З. О влиянии следов тяжелых металлов в хлопковом масле на стойкость его к окислению при термическом воздействии / Л. З. Шильман, Л. Н. Ловачев. // «Известия вузов. Пищевая технология». – 1967. – №1. – с. 34-36.

245. Беляев М. И. Влияние металла ванны на изменение фритюрных жиров при нагревании / М. И. Беляев, Л. З. Шильман, И. Н. Федоров. // Известия вузов. Пищевая технология. – 1971. – №5. – с. 28.

246. Шильман Л. З., Изменения жиров при фритюрной жарке пирожков / Л. З. Шильман, С. С. Шейнгауз, М. Д. Рикельман // Сб. «Общественное питание». – К.: Техника. – 1972. – вып. 8. – с. 24-26.

247. Масла растительные: ГОСТ 1129-73. – [Введен в действие 1974-01-01]. – М.: Госстандарт СССР, 1974.

248. Шильман Л. З., Переработка жиров и их изменения при получении пищевых продуктов / Л. З. Шильман, Ф. В. Перцевой, И. С. Гулый и др. – Харьков, Харьк. гос. акад. технологии и организации питания, 1997. – 181 с.

249. Щербаков В. Г. Биохимия и товароведение масличного сырья / В. Г. Щербаков. – М.: Агропромиздат, 1991. – 304 с.

250. Franzke C., Strobach J., Ziete H.-J. Untersuchungen über die Biedung von Aldehyden und Schweineschmalz. – Die Nahrung, , 1973, 17, № 4, 443-449.

251. Григорьева В. Н. Особенности химического состава рапсовых семян: Тез. докл. Всесоюз. семинара «Рациональная технология семян рапса и др. масличных культур», (Краснодар, 1988). – Краснодар: КСХИ, 1988. – с. 11-13.

252. Надыкта В. Д., Теоретические аспекты и практические рекомендации по хранению семян рапса / В. Д. Надыкта, М. К. Муртазалиева. – М.: АгроНИИТЭИПП, 1988. – вып. 5. – с. 36.

253. Масло рыжиковое. Технические условия: ТУ 483-1597959-002-91.

254. Шильман Л. З. Изменения рыжикового масла при контрольном нагреве / Л. З. Шильман, С. В. Габелко. // Сб. научн. трудов «Проблемы общественного питания на пути к рынку». – Харьков: ХИОП, 1993. – с. 19-21.

255. Инструкция по использованию рыжикового масла в массовом питании // Утв. нач. управления общественного питания Новосибирского облпотребсоюза 3.09.93 г.

256. А. с. СССР № 439273 от 12.04.74 г. Вакуумная жарочная машина непрерывного действия / М. И. Беляев, Г. Н. Положенцев, Л. З. Шильман и др. (СССР). – № 439273 ; заявл. 20.03.1973 ; опубл. 15.08.74, Бюл. № 30.

257. А. с. СССР № 402358 от 23.07.73 г. Устройство для жарения пищевых изделий /Беляев М. И., Федоров И. Н., Шильман Л. З. (СССР). – № 402358 ; заявл. 17.11.1971 ; опубл. 19.10.1973, Бюл. № 42.

258. Шмидт А. А. Теоретические основы рафинации растительных масел / А. А. Шмидт. – М., Пищепромиздат, 1960. – 340 с.

259. Современные методы рафинаций жиров. – М.: ЦНИИТЭИ-Пищепром, 1971. –70 с.

260. Шмидт А. А. Адсорбционная рафинация растительных масел / А. А. Шмидт и др. —М.: ЦНИИТЭИПищепром, 1975.

261. Вредник И. М. Влияние термической активации природных адсорбентов на степень очистки обжаренного подсолнечного масла / И. М. Вредник, И. П. Дульнева, Е. А. Попова. // Физико-химические аспекты технологии пищевых продуктов, 1985.

262. Moll W.F. Natural Bleaching Clays: an Idea whose Time has Come...Again. /Int. News Fats and Oils and Relat. Mater. – Chicago, 1991,2,4,348

263. Грим Р. Минералогия и практическое использование глин / Р. Грим. – М.: Мир, 1967. – 510 с.

264. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники / Н. В. Кельцев. – М.: Химия, 1984. – 592 с,

265. Использование цеолитов для селективного извлечения примесей из растительных масел. – М.: ЦНИИТЭИпищепром, 1975.

266. А. с. СССР № 1120016 А, кл. СИ 13 3/00. Способ регенерации отработанного растительного масла при обжарке овощей /Э. И. Коваль и др.(СССР)– № 1120016 ; заявл. 14.12.81 ; опубл. 12.03.1984. – Бюл. № 39.

267. А. с. СССР № 1648963 кл. СИВ 3/10. Способ регенерации отработанного фритюрного масла /В. С. Баранов и др., 1991. – Б. и. № 18.

268. А. с. СССР № 75857, кл. С21В 3/02, 1949.

269. А. с. СССР № 1497206 А I. кл. СИВ 3/10. Способ адсорбционной

очистки растительного масла /Н. П. Сабурова и др., 1989. – Б. И. №28.

270. А. с. СССР № 1370131. А I. кл. СИВ 3/10. Способ очистки растительных масел /Н. П. Елецкий и др., 1988. – Б. И. № 4.

271. А. с. СССР № 878779 М. кл. С II 'В 3/02. Способ регенерации отработанных растительных масел /А. А. Таран и др. 1981. – Б. И. № 41.

272. А. с. СССР № 1808005 А 3, кл. С II В. Способ регенерации отработанного растительного масла /М. В. Александрова и др. 1983. – Б. И. № 13.

273. Патент РФ № 004478 от 13.02.97 г. Способ регенерации отработанного фритюрного масла /Перцевой Ф.В.,Федак Н.В.,Гарнцарек Б.Ч.,Шильман Л.З.

274. Заявка Японии 59-129297. Регенерация масла /Оябу Х. – РЖ Химия, 1986, ИР 514 П.

275. Заявка Японии 59-230096. Состав для регенерации пищевых жиров. /Омура Т. – РЖХ, 1986, 15 Р 637 П.

276. Заявка Японии 61-223082. Состав для обработки обжарочных отработанных масел /Фукуока К. – РЖ химия, 1987, 17 -Р448 П.

277. Заявка Японии 60-226598. Устройство для регенерации масла /Маэда Й. – РЖ Химия,1987,17, Р447 П

278. Восстановление (регенерация) растительного масла после обжаривания в нем рыбы и других кулинарных изделий. // Инструкция. – Краснодар, 1971. – С. 2.

279. Лисицкий В. В. Качество растительного масла, регенерированного газообразным аммиаком / В. В. Лисицкий. //Изв. вузов. Пищевая технология. – 1982. – №1. – с. 11-12.

280. Шевченко Л. Е. Совершенствование технологии фритюрной жарки крахмалсодержащего сырья: автореферат дис. на соискание уч. степени канд.техн.наук: спец. 05.18.16 «Технология продукции общеста. питания / Шевченко Людмила Евгеньевна. – Харьков,1971. – 168 с.

281. Шильман Л.З. Технология очистки фритюрного подсолнечного масла / Л. З. Шильман, Н. В. Федак. // Матер. Междунар.конф. «Ресурсосбеогающие технологии пищевых продуктов». – С.-П., 1998.

282. Технологическая инструкция по регенерации термоокисленного подсолнечного масла // Утв. Главн. упр. потребительского рынка Харьковского горисполкома 12.02.72.

283. Носова А.С. Повышение качества жира для производства фритюрной продукции: автореферат дис. на соискание уч. степени канд.техн.наук: спец. 05.18.16 «Технология продукции обществ. питания» / А. С. Носова. – Орел, 2013. – 20 с.

284. Пат РФ № 2140630 Российская Федерация. Способ прогнозирования фритюрной стойкости жиров / Шильман Л.З. ; заявитель и патентообладатель Шильман Л.З. ; заявл. 7. 04.1998 г. ; опубл. 27.10.1999, Бюл. № 35.

Науково-практичне видання

Шильман Лев Залманович
Сімакова Інна Володимирівна
Камсуліна Наталія Валеріївна
Федак Наталія Василівна
Обозна Маргарита Василівна
Бідюк Дмитро Олегович
Перцевой Микола Федорович
Усатюк Світлана Іванівна
Гарнцарек Барбара Чеславівна
Гарнцарек Збігнев Елігюсович
Бірка Адріана
Перцевой Федір Всеволодович

ЖИРИ У ВИРОБНИЦТВІ ХАРЧОВОЇ ПРОДУКЦІЇ

Монографія

Під загальною редакцією Л.З. Шильмана

Авторська редакція