

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ПОЛТАВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ АГРАРНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет технології і виробництва продукції тваринництва
Кафедра харчових технологій

Пояснювальна записка

до кваліфікаційної роботи на здобуття вищої освіти
ступеня бакалавр

на тему: **«Розробка технології виробництва варених ковбасних виробів з
органічно зв'язаним кальцієм»**

Виконав: здобувач вищої освіти
за освітньо-професійною програмою
Харчові технології
спеціальності 181 Харчові технології
ступеня вищої освіти бакалавр
групи ХТ бд 21 –стн 2020 р.н.
Анастасія ІЛЬЧЕНКО
Керівник: доц., к.т.н. Ніна БУДНИК
Рецензент: д.с-г.н. Світлана УСЕНКО

Полтава 2022 р.

ПОЛТАВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ АГРАРНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет Технології виробництва і переробки продукції
тваринництва
Кафедра Харчових технологій

Освітньо-професійна програма Харчові технології
назва освітньо-професійної програми
 Спеціальність 181 Харчові технології
код та найменування спеціальності
 Ступінь вищої освіти бакалавр
бакалавр, магістр

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри Харчових технологій
к.т.н., доцент Ніна БУДНИК.
 «21» «вересня» 2021 року

З А В Д А Н Н Я
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ ЗДОБУВАЧА ВИЩОЇ ОСВІТИ

Ільченко Анастасії Олександрівни

Прізвище, ім'я та по-батькові здобувача вищої освіти

1. Тема роботи: **«Розробка технології варених ковбасних виробів з органічно зв'язаним кальцієм»**

керівник роботи **к.т.н., доцент кафедри Харчових технологій Будник Н.В.**
наукове звання, посада, прізвище та ініціали керівника роботи)

затверджені наказом ПДАУ від «01» «квітня» 2022 року № «188- ст»

2. Строк подання здобувачем вищої освіти роботи «21 травня» 2022 р.

3. Вихідні дані до роботи: Розробити технологію варених ковбасних виробів з органічно зв'язаним кальцієм, в якості джерела органічного кальцію використати ферментований рубець та розчин лактату кальцію.

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити):

Вступ

Розділ 1. Огляд літератури

1.1. Вивчення впливу кальцій-фосфорного балансу на здоров'я людини

1.2. Роль кальцію в житті людини, його засвоєння та джерела надходження

1.3. Водорозчинні солі кальцію у виробництві харчових продуктів

1.4. Характеристика вторинної м'ясної сировини як матриці для зв'язування кальцію.

Розділ 2. Матеріали та методи досліджень

Розділ 3. Результати власних досліджень

- 3.1. Дослідження оптимальних умов обробки рубця колагеназою
 3.2. Визначення технологічних параметрів кальцинування рубця
 3.3. Дослідження хімічного складу та термінів зберігання добавки на основі рубця та лактату кальцію
 3.4. Розробка технологічної схеми виробництва білково - мінеральної добавки
 3.5. Підбір рецептур варених ковбасних виробів з органічним кальцієм
 3.6. Визначення функціонально-технологічних властивостей модельних фаршів та готових ковбасних виробів
 3.7. Визначення термінів зберігання ковбасних виробів
 Висновки і пропозиції
 Список використаних джерел

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№№ п/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	Вибір і затвердження теми роботи.	15-20 вересня 2021	ВИК
2	Складання і затвердження розгорнутого плану та завдання на кваліфікаційну роботу	21-24 вересня 2021	ВИК
3	Опрацювання літературних джерел	25 вересня – 25 жовтня 2021	ВИК
4	Збір, вивчення і обробка інформації, необхідної для виконання роботи	26 жовтня – 26 листопада 2021	ВИК
5	Виконання теоретичного розділу роботи	27 листопада – 27 грудня 2021	ВИК
6	Виконання аналітичних розділів роботи	28 грудня 2020 – 2 лютого 2022	ВИК
7	Виконання спеціальних розділів	2 лютого – 3 березня 2022	ВИК
8	Оформлення тексту роботи	3 березня – 15 травня 2022	ВИК
9	Попередній захист роботи на кафедрі	16 травня – 22 травня 2022	ВИК
10	Нормоконтроль	23 травня - 26 травня 2022	ВИК
11	Доопрацювання роботи з урахуванням зауважень і пропозицій	27 травня – 7 червня 2022	ВИК
12	Захист кваліфікаційної роботи	8-15 червня 2022	

Здобувач вищої освіти _____ Анастасія ІЛЬЧЕНКО
 (підпис) (прізвище та ініціали здобувача вищої освіти)

Керівник роботи _____ Ніна БУДНИК
 (підпис) (прізвище та ініціали керівника)

АНОТАЦІЯ

Ільченко Анастасія Олександрівна «Розробка технології варених ковбасних виробів з органічно зв'язаним кальцієм – ПДАУ 2022р.

Представлена кваліфікаційна робота складається з вступу, 3 розділів, висновків, списку використаних джерел.

Кваліфікаційна робота присвячена удосконаленню технології виробництва варених ковбасних виробів збагачених органічно зв'язаним кальцієм, вибору та оптимізації умов ферментування та кальцинування рубця. У вступі роботи обґрунтовано актуальність обраного напрямку досліджень, сформульовані мета і завдання роботи, визначені об'єкти, предмети та методи досліджень, наукова новизна та практична цінність роботи.

В першому розділі проаналізовані доступні джерела інформації, розглянуто стан, проблеми та перспективи розвитку виробництва м'ясопродуктів в Україні. Наведено характеристику доступних джерел кальцію для збагачення ковбасних виробів. Розглянуто вторинну м'ясну сировину, яка може слугувати матриксом для зв'язування кальцію при виробництві ковбасних виробів. Вивчено основні напрямки та перспективи використання ферментованої колагенвмісної сировини в технології виробництва ковбасних виробів.

Другий розділ присвячено плануванню та організації досліджень. В цьому розділі дано характеристику об'єкту та предметів, використаних у даній роботі, методів та методик досліджень.

У третьому розділі описано вибір оптимальних параметрів ферментування рубця ВРХ, його подальше кальцинування лактатом кальцію. Визначено хімічний склад та біологічну цінність добавки. Досліджено терміни її зберігання. Зроблені висновки і рекомендації стосовно розробки технології виробництва ковбасних виробів. Робота представлена на 103 сторінках основного тексту, містить 27 таблиць, 21 рисунок, 3. Список інформаційних джерел складається з 83 найменувань.

Ключові слова: колагеназа, рубець, ковбасні вироби, лактат кальцію.

ANNOTATION

Anastasiya Oleksandrivna Ilchenko "Development of the technology of cooked sausage products with organically bound calcium - PDAU 2022.

The presented qualification work consists of an introduction, 3 sections, conclusions, and a list of used sources.

The qualification work is devoted to the improvement of the production technology of boiled sausage products enriched with organically bound calcium, the selection and optimization of the fermentation and calcification conditions of the rumen. The introduction of the work substantiates the relevance of the chosen direction of research, formulates the purpose and tasks of the work, defines the objects, subjects and methods of research, scientific novelty and practical value of the work.

In the first chapter, the available sources of information are analyzed, the state, problems and prospects for the development of meat products production in Ukraine are considered.

The characteristics of available sources of calcium for the enrichment of sausage products are given. Secondary meat raw materials, which can serve as a matrix for binding calcium in the production of sausage products, are considered. The main directions and prospects of the use of fermented collagen-containing raw materials in the technology of sausage production were studied.

The second chapter is devoted to research planning and organization. This section describes the object and subjects used in this work, research methods and techniques.

The third chapter describes the selection of optimal parameters for fermentation of cattle rumen, its subsequent calcification with calcium lactate. The chemical composition and biological value of the additive were determined. The terms of its storage have been studied.

Conclusions and recommendations were made regarding the development of technology for the production of sausage products. The work is presented on 103 pages of the main text, contains 27 tables, 21 figures, 3. The list of information sources consists of 83 names.

Key words: collagenase, rumen, sausage products, calcium lactate.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	7
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	10
1.1. Вивчення впливу кальцій-фосфорного балансу на здоров'я людини.....	10
1.2. Роль кальцію в житті людини, його засвоєння та джерела надходження....	19
1.3. Водорозчинні солі кальцію у виробництві харчових продуктів.....	25
1.4. Характеристика вторинної м'ясної сировини як матриці для зв'язування кальцію.....	31
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	38
2.1. Планування експерименту та програма досліджень.....	38
2.2. Об'єкт та предмети досліджень.....	40
2.3. Методи та методики експериментальних досліджень.....	41
РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ВЛАСНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	57
3.1. Дослідження оптимальних умов обробки рубця колагеназою.....	57
3.2. Визначення технологічних параметрів кальцинування рубця.....	68
3.3. Дослідження хімічного складу та термінів зберігання добавки на основі рубця та лактату кальцію.....	71
3.4. Розробка технологічної схеми виробництва білково - мінеральної добавки.....	73
3.5. Підбір рецептур варених ковбасних виробів з органічним кальцієм	76
3.6. Визначення функціонально-технологічних властивостей модельних фаршів та готових ковбасних виробів.....	79
3.7 Визначення термінів зберігання ковбасних виробів	87
ВИСНОВКИ і ПРОПОЗИЦІЇ.....	92
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	95

ВСТУП

Важливою складовою раціону харчування людини є м'ясопродукти – джерело повноцінних білків, мінеральних та інших біологічно активних речовин.

Ковбасні вироби мають велике значення у харчуванні населення, а їх виробництво є найбільш поширеним методом переробки м'яса та інших продуктів забою тварин у м'ясній промисловості. Найбільшим попитом серед них користуються ковбасні вироби вареної групи. За рахунок надмірного природного вмісту фосфору та незначної кількості кальцію в м'ясній сировині і сучасної практики використання фосфатів у ковбасному виробництві порушується кальцій-фосфорний баланс готової продукції. Ефективним способом удосконалення технології варених ковбас є оптимізація рецептурного складу за рахунок додавання біодоступних джерел кальцію з вторинної сировини. Такий підхід до вирішення проблеми дасть можливість істотно збільшити обсяг продукції з використанням кальцієвмісних добавок, зменшити собівартість готових виробів, водночас збагатити їх органічним кальцієм.

Актуальність теми. Актуальність роботи визначається перспективою розширення спектру харчової продукції з підвищеним вмістом органічного легкозасвоюваного кальцію та раціональним використанням вторинних ресурсів м'ясопереробної галузі у виробництві варених ковбас.

У роботі передбачаються дослідження можливості використання ферментованого колагеназою та кальцинованого лактатом кальцію рубця в якості кальційвмісної добавки в технології варених ковбасних виробів.

У зв'язку з викладеним, тема досліджень є актуальною, має теоретичну і практичну значимість.

Мета і завдання досліджень. Метою роботи є наукове обґрунтування та удосконалення технології варених ковбас за рахунок збагачення їх органічним кальцієм.

Для досягнення поставленої мети вирішувались наступні *завдання*:

- обґрунтувати доцільність використання кальцинованої вторинної сировини в технології варених ковбас;
- дослідити оптимальні умови ферментації рубця ВРХ колагеназою харчовою;
- визначити оптимальні режими кальцинування ферментованого рубця лактатом кальцію;
- науково обґрунтувати та розробити технологію виготовлення білково - мінеральної добавки на основі рубця;
- визначити фізико-хімічні, мікробіологічні показники білково - мінеральної добавки та встановити гарантійні терміни її зберігання;
- оптимізувати рецептурний склад варених ковбасних виробів з використанням добавки та удосконалити технологію їх виробництва;
- визначити вміст кальцію та фосфору в досліджуваних ковбасних výroбах, органолептичні, фізико-хімічні, мікробіологічні показники, харчову і біологічну цінність;
- розробити проект нормативної документації на ковбасні вироби;
- дослідити зміни, які відбуваються в ковбасних výroбах при зберіганні.

Об'єкт дослідження – технологія варених ковбасних виробів збагачених кальцієм.

Предмет дослідження – рубець, лактат кальцію, колагеназа харчова, модельні фарші, комбіновані ковбасні вироби та інша сировина.

Методи дослідження – в роботі використані стандартні методи: органолептичні, фізико-хімічні, радіологічні, реологічні, мікробіологічні, методи планування і математичного оброблення експериментальних даних та модифіковані на їх основі: метод моделювання співвідношень складових рецептур ковбасних виробів.

Наукова новизна одержаних результатів. На підставі теоретичного аналізу та практичних досліджень обґрунтовано доцільність використання пасти

з ферментованого колагеназою та кальцинованого лактатом кальцію рубця у якості білково-мінеральної добавки в технології варених ковбасних виробів.

Встановлено, що заміна 5...10 % м'ясної сировини на добавку в рецептурі варених ковбас наближає кальцій-фосфорне співвідношення готових виробів до оптимального (1:1). Експериментально доведено радіологічну та токсикологічну безпеку рубця як білкового матриксу для зв'язування іонів кальцію.

Вперше доведено, можливість використання попередньо ферментованого рубця для зв'язування іонів кальцію саме в лактаті кальцію.

Дістало подальший розвиток вивчення комплексу органолептичних, фізико-хімічних, реологічних, мікробіологічних показників, які характеризують харчову та біологічну цінність варених ковбас з білково - мінеральною композицією.

Практичне значення отриманих результатів:

Дослідним шляхом встановлено, що заміна 5..10 % яловичини 1 сорту на білково - мінеральну добавку в складі варених ковбас є оптимальною. Вироби при цьому збагачуються кальцієм і водночас залишаються стійкими при зберіганні і не втрачають високої органолептичної оцінки. Удосконалена технологія може бути впроваджена на діючих виробничих лініях. На нові види варених ковбас розроблено проект ТУУ.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Вивчення впливу кальцій-фосфорного балансу на здоров'я людини

Здоров'я нації є найважливішим надбанням будь-якої держави. В формуванні здорової нації суттєве місце належить повноцінному харчуванню, яке в поєднанні з екологією є одним із головних чинників впливу на людський організм. Захистити людину від хвороб цивілізації можна, певною мірою, за рахунок правильного збалансованого харчування, коли до її організму потрапляють усі необхідні поживні речовини, що регулюють його протекторні властивості. Фундаментальною основою харчування здорової людини є біологічний закон збалансованості раціону. Для підвищення ефективності використання харчових компонентів і адекватності процесів дисиміляції й асиміляції важливе значення має дотримання вимог щодо оптимального співвідношення різних нутрієнтів. Порушення біологічних співвідношень нутрієнтів та їх недостатнє надходження блокує синтез ферментів, гормонів, специфічних антитіл, білків і окремих структур, організму [1,2,3].

Європейське регіональне бюро ВООЗ вважає, що біля 80 % усіх захворювань так або інакше пов'язано з харчуванням, у тому числі 41% – з незбалансованим надходженням макроелементів [3]. Особливо гостро стоїть питання можливих наслідків надмірного надходження фосфору в організм людини. З цим тісно пов'язана проблема оптимального співвідношення кальцію і фосфору в раціоні. Дослідженнями науковців [4,5,6,7,8,9] встановлено, що оптимальне співвідношення Ca : P в харчуванні дорослих людей має складати 1:1, а у дітей 1,5..1,25:1. В роботах Головка М.П., Поворознюка В.В., Черевка О.І., [5,6,7] оптимальне співвідношення Ca : P, вказано як 2:1, а відповідно до рекомендацій дієтологічної комісії Національної академії США добове надходження мікро- і макроелементів повинно знаходитися на рівні наведеному

в (табл.1.1) така ж кількість нутрієнтів повинна щоденно виводитися з організму.

Таблиця 1.1

Норма надходження мікроелементів в організм людини

Назва елементу	Добове надходження , мг/добу	
	дорослі	діти
K	2000...5500	530
Na	1100...3300	260
Ca	800...1200	420
Mg	300...500	60
Zn	15	5
Fe	10...15	7
Mn	2,0...5,0	1,3
Cu	1,5...3,0	1
Mo	0,075...0,250	0,06
Cr	0,05...0,2	0,04
Cl	3200	470
P	800...1200	210
Se	0,05...0,07	-
F	1,5...4,0	0,6
I	0,15	0,07

Забезпечити необхідну норму надходження в умовах сьогодення складно так, як у співвідношенні 1:1 Ca : P знаходяться лише в молоці та молочних продуктах, в інших продуктах фосфору значно більше ніж кальцію. В хлібі і картоплі це співвідношення складає 1:5, в м'ясі від 1:10 до 1:20 [8,9,10]. Співвідношення даних макроелементів в субпродуктах, м'ясі та м'ясопродуктах наведено в (табл. 1.2.). Аналіз таблиці 1.2. показує, що кальцій-фосфорне співвідношення в м'ясі знаходиться в межах від 1:10 до 1:30. В м'ясопродуктах, рецептури яких містять крім м'яса ще ряд компонентів рослинного і тваринного походження воно складає 1:8...10, при рекомендованому ФАО / ВООЗ 1:1. Навіть у сосисках «Молочних» рецептурний склад яких містить сухе молоко та вершки, співвідношення Ca : P становить 1:4,5. Такий дисбаланс призводить до надлишкового надходження фосфору.

Таблиця 1.2

Вміст кальцію та фосфору в м'ясі та м'ясопродуктах

Назва продукту	Вміст, мг/100 г			Співвідношення Ca:P
	Ca	P	P ₂ O ₅	
М'ясо				
Свинина	8,0	170	389,3	1:21,3
Яловичина	10,2	188	430,5	1:18,4
Баранина	9,8	168	384,7	1:17,1
Субпродукти яловичі				
Печінка	8,7	314	719,1	1:36,1
Нирки	12,5	239	547,3	1:19,1
Серце	7,3	210	480,9	1:28,8
Язик	8,1	224	512,9	1:27,7
Субпродукти свинячі				
Печінка	9,0	347	794,6	1:38,6
Нирки	8,8	226	517,5	1:25,7
Серце	15,8	160	366,4	1:10,1
Язик	11,3	166	380,1	1:14,7
Тушки птиці				
Кури бройлери	9	200	458	1:22,2
Гуси	14,7	168	384,7	1:11,4
Варені ковбаси				
«Докторська»	29	178	407,6	1:6,1
«Молочна»	40	169	387,0	1:4,2
«Московська»	30	133	304,6	1:4,4
«Свиняча»	18	153	350,4	1:8,5
Сардельки				
«Яловичі»	26	131	300,0	1:5,0
«Свинячі»	16	139	318,3	1:8,7
Сосиски				
«Яловичі»	25	139	318,3	1:5,6
«Молочні»	35	159	364,1	1:4,5
Ковбаси варено-копчені				
«Любительська»	30	214	490,1	1:7,1
«Московська»	26	182	416,8	1:7,0
«Сервілат»	33	228	522,1	1:6,9

За даними американських дослідників, співвідношення Ca:P в раціоні жителів США складає в середньому, 1:2,8 [9], 1:1,6 [11]. В раціоні харчування

населення України це співвідношення становить-1:7...1:9 [12]. Стурбованість можливими наслідками незбалансованого з кальцієм споживання фосфору в раціоні сучасної людини займає провідне місце в працях Спірчова В.Б. і Белаковського М.С. [8,12]. Автори підкреслюють небезпечність надмірного споживання фосфору для людини. Високий вміст фосфору посилює гіпокальцемію, гіперфосфатемію, розвиток остеопорозу. Науково обґрунтовані норми добової потреби організму в кальції і фосфорі наведено в наступних документах: «Норми фізіологічних потреб в харчових речовинах і енергії для різних груп населення 2006 року » та «Норми фізіологічних потреб населення в основних харчових речовинах та енергії 2016 року» табл. 1.3..1.5 дещо різні.

Таблиця 1.3

Добова потреба дитячого організму в кальції і фосфорі

Вікова група	"Норми фізіологічних потреб в харчових речовинах і енергії для різних груп населення України " № 378 від 5.12.2006			"Норми фізіологічних потреб населення України в основних харчових речовинах та енергії", № 272 від 18.11.2016 р.		
	Са, мг/добу	Р, мг/добу	Співвідношення Са : Р	Са, мг/добу	Р, мг/добу	співвідношення Са : Р
0...3 місяці	400	300	1:0,75	400	300	1:0,75
4...6 місяців	500	400	1:0,80	500	400	1:0,80
7..12 місяців	600	500	1:0,83	600	500	1:0,83
1...3 роки	800	800	1:1	800	800	1:1
4...6 років	900	1350	1:1,5	800	800	1:1
6 років	1000	1500	1:1,5	800	800	1:1
7...10 років	1100	1650	1:1,5	1000	1000	1:1
11...13 років	1200	1800	1:1,5	1200	1200	1:1
14...17 років	1200	1800	1:1,5	1200	1200	1:1

Таблиця 1.4

Добова потреба дорослого населення в кальції і фосфорі (чоловіки)

Групи інтенсивності праці	Коефіцієнт фізичної активності	«Норми фізіологічних потреб в харчових речовинах і енергії для різних груп населення України», № 378 від 5.12.2006			«Норми фізіологічних потреб населення України в основних харчових речовинах та енергії», № 272 від 18.11.2016 р.		
		Ca, мг/добу	P, мг/добу	співвідношення Ca : P	Ca, мг/добу	P, мг/добу	Ca : P
I	1,4	800	1200	1:1,5	1200	1200	1:1
II	1,6	800	1200	1:1,5	1200	1200	1:1
III	1,9	800	1200	1:1,5	1200	1200	1:1
IV	2,3	800	1200	1:1,5	1200	1200	1:1

Таблиця 1.5

Добова потреба дорослого населення в кальції і фосфорі (жінки)

Групи інтенсивності праці	Коефіцієнт фізичної активності	«Норми фізіологічних потреб в харчових речовинах і енергії для різних груп населення СРСР», Москва, 1991 р.			«Норми фізіологічних потреб населення України в основних харчових речовинах та енергії», № 272 від 18.11.2006 р.		
		Ca, мг/добу	P, мг/добу	Співвідношення Ca : P	Ca, мг/добу	P, мг/добу	Співвідношення Ca : P
I	1,4	800	1200	1:1,5	1100	1200	1:1,09
II	1,6	800	1200	1:1,5	1100	1200	1:1,09
III	1,9	800	1200	1:1,5	1100	1200	1:1,09
IV	2,2	800	1200	1:1,5	1100	1200	1:1,09

При великих фізичних навантаженнях кількість і швидкість екскреції кальцію збільшується, що враховано в нормах коефіцієнтом фізичної активності та категоріями інтенсивності праці.

З даних таблиці 1.3 видно, що норми споживання кальцію і фосфору для дітей до 4 років, наведені в обох документах, співпадають. Для дітей від 4 до 11 років у фізіологічні норми, затверджені в 2006 році, внесені зміни як за вмістом кальцію, так і за вмістом фосфору. Для дітей старше 11 років знижена добова норма фосфору на 30 %, при цьому кількість кальцію залишається не змінною. Аналогічні зміни відмічені і у фізіологічних нормах надходження кальцію і фосфору для дорослого населення різних груп інтенсивності праці (табл. 1.4, 1.5). Співвідношення вище зазначених нутрієнтів рекомендовано 1:1, замість 1:1,5. Корегування добових норм в документі затвердженому в 2016 році в порівнянні з 2006 не випадкове. Адже за останні роки раціон харчування сучасної людини досить змінився. Ще 10 років назад використання харчових добавок в Україні було обмеженим порівняно з іншими країнами Європи та США. Протягом останніх років їх використання значно збільшилось. Якщо у 2006 році, згідно з Постановою Кабінету Міністрів, було дозволено використання 194 добавок, переважно штучного походження, то в 2017 році — вже 221 і з кожним роком ця кількість зростає. З розширенням виробництва харчових добавок постійно зменшується асортимент екологічно чистих продуктів, одержаних без їх використання. Більшість добавок, які використовуються в м'ясній галузі харчової промисловості містить в своєму складі значну кількість солей фосфорної кислоти, що додатково ускладнює досягнення збалансованого співвідношення кальцію і фосфор в організмі людини [13].

Дослідження, проведені на різних групах інтактних тварин показали, що надлишкове надходження фосфору призводить до збільшення його в плазмі крові при одночасному зменшенні в ній кальцію. Наслідком цього є розвиток гіпокальцемії, яка стимулює секрецію паратероїдного гормону, що в свою чергу посилює резорбцію кісткової тканини [14,15,16]. Кальцій кісток осідає в нирках, сухожиллях, серцевому м'язі і грудному відділі аорти, провокуючи розвиток

артеріо - і нефрокальцинозу [15]. Якщо кількість фосфору перевищує більше ніж у 2 рази вміст кальцію, то в кістках утворюються нерозчинні солі, які вимиваючись кров'ю, руйнують цілісність кровоносних судин, а також тканин нирок. Фахівці Тернопільського державного медичного університету імені І. Горбачевського та професор Поворознюк В.В. вважають, що кальцій і фосфор в крові людини повинні знаходитися в співвідношенні 2:1, 1:1 в такій же кількості надходити в організм з продуктами харчування, а стосовно виведення притримуються іншої думки: Са крові, ммоль/л – $2,44 \pm 0,04$; Р крові, ммоль/л – $1,15 \pm 0,05$; магній крові ммоль/л – $0,81 \pm 0,05$; Са сечі, ммоль/24 год – $4,86 \pm 0,35$; Р сечі, ммоль/24 год – $27,50 \pm 1,51$; паратероїдний гормон , пг /мл – $32,23 \pm 3$ [17]. Тобто вони стверджують, що у здорової людини кальцію повинно виводитися у 3...5 разів менше у порівнянні з фосфором. Але досягнути вище зазначених норм досить важко, адже на виведення кальцію з організму впливає низка фізіологічних факторів.

При недостатньому надходженні кальцію організм людини змушений вивільняти його зі своїх резервів (кісток та зубів), але там він знаходиться не в іонній формі і тому ступінь засвоєння такого кальцію досить низький. Не засвоєний кальцій виводиться з організму або осідає в нирках та жовчному міхурі, провокуючи шкідливі новоутворення. Медики довели, що деякі види ниркового каміння складаються саме з кальцію кісток, а не з кальцію, що надійшов з їжею. Зниження концентрації іонізованого кальцію обумовлюється зв'язуванням його неорганічним фосфором при підвищенні концентрації останнього в плазмі крові. Іншою причиною є зменшення всмоктування кальцію в шлунково- кишковому тракті за рахунок утворення нерозчинного гідроксилапатиту та інших фосфорнокислих солей кальцію, засвоювання яких здатні підвищувати лише жовчні кислоти. При надлишку жиру в раціоні, жовчних кислот не вистачає на розщеплення важкорозчинних солей кальцію і він виводиться з організму [1, 7, 17]. Останні дослідження французьких

спеціалістів показали, що разом із потом із організму виводиться велика кількість кальцію. Не дивлячись на добродійний вплив фізичних навантажень, спортсмени втрачають до 3% кісткової маси на рік, тобто харчування спортсменів також потребує профілактичних продуктів збагачених кальцієм [18]. Аналіз співвідношення кальцію і фосфору в основних харчових продуктах, що входять в добовий раціон, з урахуванням даних таблиць «Химического состава пищевых продуктов» під ред. Скуріхіна І.М. і Тутельяна В.А. [10] і довідникових таблиць «Химический состав блюд и кулинарных изделий» під редакцією Скуріхіна. І.М. і Волгарева М.Н. [19], спонукає до необхідності корегування харчового раціону за рахунок збагачення його овочами, фруктами, молочними продуктами, що дозволить знизити надмірне надходження фосфору та збільшити вміст кальцію.

Проте в роботах Блажеевича Н.В., Базарнова Ю.Г [4,20] зазначається, що зменшення кількості фосфору для досягнення оптимального співвідношення Са:Р (1:1), за рахунок корегування раціону харчування зробити практично неможливе, адже жири і клітковина уповільнюють всмоктування кальцію, надлишок білка призводить до збільшення екскреції Са з сечею, із-за зниження реабсорбції його в ниркових каналах, для дієт та голодування також характерна втрата кальцію.

В середньому, лише 25...40 % кальцію отриманого з їжею засвоюється організмом, інший виводиться природним шляхом [21]. Засвоєння фосфору у вигляді вільних ортофосфатів складає 50...70 % [22]. У зв'язку з цим варто зазначити, що кальцій на відміну від фосфору всмоктується в кишечнику в обмеженій кількості, тоді як фосфор засвоюється прямопропорційно збільшенню його вмісту в раціоні. Деякі вчені висувають гіпотезу, що ступінь засвоєння кальцію залежить не від співвідношення його з фосфором, а від наявності достатньої кількості вітаміну D. Якщо в організмі його кількість

незначна – уповільнюється надходження кальцію в кісткові тканини, що призводить до розвитку рахіту у дітей [4, 21, 22,23,24].

Дослідження на тваринах [4] спростували дану гіпотезу і довели, що найбільш вагомим фактором для засвоєння кальцію є оптимальне співвідношення Ca: Mg :P (1: 0,5:1), хоча вітамін D теж має ключову роль при всмоктуванні кальцію. Недостатня кількість ретинолу, тіаміну і рибофлавіну в продуктах харчування знижує кальційзв'язуючу дію протеїнів, при надлишку жирів виникає конкуренція за жовчні кислоти і значна частина кальцію виводиться через товстий кишечник. Негативну дію чинять на засвоєння кальцію фітин та щавлева кислота, які містяться в більшості рослинних продуктів [1,2]. Все це спонукає до пошуку нових, більш альтернативних шляхів вирішення даної проблеми, ніж просто корегування харчового раціону.

Таким чином, наведений аналіз літературних даних показав, що вище описана проблема потребує невідкладного вирішення. Одним із можливих шляхів її вирішення є розробка нових технологій продуктів профілактичного призначення, збагачених органічним кальцієм. Статистичні дані свідчать, що за останні 10 років хвороби викликані нестачею кальцію такі як остеопороз, карієс, серцево-судинні розлади досягли масштабу «хвороб цивілізації» [25]. Зрозуміти причину виникнення цих захворювань можливо, вивчивши роль кальцію в організмі людини.

1.2 Роль кальцію в житті людини, його засвоєння та джерела надходження

Кальцій є незамінним макроелементом, який має важливе значення для забезпечення нормальної життєдіяльності організму людини. За даними Міністерства охорони Здоров'я України дефіцит кальцію сприяє накопиченню стронцію в організмі.

Загальний вміст кальцію в організмі дорослої людини складає близько 1000 г. Приблизно 99% цієї кількості знаходиться в кістках, переважно у вигляді гідроксиapatиту [26]. Концентрація кальцію в крові є однією з контрольованих констант і складає 2,15..2,85 ммоль /л. Її зміщення більш як на 5 %, свідчить про патологічні зміни. В крові кальцій знаходиться в трьох формах: іонізованого (вільного) кальцію, який є фізіологічно активним; кальцію в складі комплексу з аніонами – лактатом, фосфатом, бікарбонатом, цитратом; а також кальцію, зв'язаного з білками – переважно альбумінами.

Надзвичайну роль кальцію у метаболізмі пояснює факт рефлекторного поїдання дітьми крейди, що є доказом нестачі кальцію. [26, 27].

Медиками доведено, що лише в присутності достатньої кількості іонів кальцію відбувається перетворення протромбіну в тромбін, що забезпечує нормальну швидкість згортання крові. Іони Ca^{2+} входять до складу клітинних структур, виконують ключову роль в мінералізації кісток і зубів [26...28].

Кальцій утворює сполуки з білками, фосфоліпідами, органічними кислотами, регулює проникненість клітинних мембран, приймає участь в процесі передачі нервових імпульсів, в молекулярному механізмі скорочення м'язів, контролює активність ряду ферментів. Отже, кальцій виконує не лише пластичні функції, але й впливає на більшість біохімічних і фізіологічних процесів в організмі [28,29]. Доктор медичних наук Уоллок в своїй лекції «Умершие доктора не лгут» наводить беззаперечні докази залежності хвороб від дефіциту кальцію. Серед них: сечокам'яна хвороба, остеопороз, парадонтоз,

постменструальний синдром, судоми, серцево-судинні розлади, рахіт та ряд інших захворювань [30,31].

Більшість вчених [32...34] притримуються єдиної думки, що кальцій є важкозасвоюваним елементом. Кальціймісткі сполуки, які надходять в організм людини практично не розчинні у воді. Лужне середовище тонкого кишечника сприяє утворенню нерозчинних сполук кальцію, і лише дія жовчних кислот і соляна кислота шлунку забезпечують їх розщеплення. За даними дієтологів вміст кальцію нормується навіть в дієтичних раціонах, його не повинно надходити менше ніж 600 мг/добу. У прихильників мінерально-оздоровчих композицій цей показник інколи перевищує 1500 мг/добу, але це не означає, що вони не страждають від дефіциту даного мінералу. Кальцій погано всмоктується в шлунково-кишковому тракті. Лише 125...200 мг на добу абсорбують дванадцятипала кишка і верхня третина сліпої. Кальцій виводиться переважно нирками (до 300 мг на добу) і в малих кількостях (до 100 мг на добу) потовими залозами. Менше 1% всього кальцію знаходиться в інтестиціальній рідині. В плазмі 40% кальцію зв'язано з білками [29,31,32,33]. Як вище зазначалося, асиміляція кальцію тканинами залежить не лише від вмісту його в продуктах харчування, а й від співвідношення з іншими компонентами їжі, і в першу чергу з фосфором, магнієм, жирами, білками. При надлишку жирів виникає боротьба за жовчні кислоти, оптимальним є співвідношення 10...15 мг кальцію на 1 г жиру [32,33,34].

За даними Кравець Т.П. [35] на засвоєння кальцію впливає і жорсткість води. Гідрокарбонати і сульфати даного макроелементу практично не засвоюються, оскільки кальцій в цих сполуках неорганічний, а при порушенні гормонального статусу організму саме ці солі відкладаються в нирках та на стінках судин.

Відомо, що деякі речовини пригнічують утилізацію організмом мінеральних елементів. Це сполуки, які утворюють з ними важкорозчинні

комплекси. Найбільш дослідженими є фітин (інозитол-гексафосфорна кислота) та щавелева кислота. Фітин найбільш поширений у злакових, бобових культурах, деяких овочах. Тому споживання цих продуктів у великих кількостях може гальмувати засвоєння кальцію [35,36].

Так як, швидкість обміну кальцію в організмі людини для різних вікових груп населення не однакова, відповідно і раціон харчування повинен складатися з врахуванням вікової категорії. В організмі дітей повний цикл обміну кальцію відбувається через 1..2 роки, у дорослих – через 10..12 років, у людей похилого віку цей процес відбувається значно повільніше.

Найкращим шляхом надходження кальцію в організм людини є споживання продуктів багатих на цей елемент: молоко, сир, яйця, риба, зелені овочі, горіхи (табл. 1.6).

Таблиця 1.6

Вміст кальцію в деяких харчових продуктах

Назва продукту	мг/100г	Назва продукту	мг/100г
Молоко:		Овочі:	
коров'яче	125	цибуля	120
згущене	243	капуста-кольрабі	40
Сир:		капуста-грюнколь	210
камамбер	680	капуста -брокколі	130
емментальський	1090	капуста білокачанна	43
пармезанський	1220	салат	187
Творог	68...75	капуста брюсельська	130
Фрукти	6...50	картопля	14
Горіх:		морква	40
лісовий (фундук)	290	цикорій	104
грецький	83	петрушка	190
Хліб:		шпинат	87
черний	30	селера	50

Продовження таблиці			
1	2	3	
білий	60	Шоколад:	
М'ясо	10...30	молочний	214
Риба	20...30	чорний	60
Яйця	54		

Але в їжі кальцій знаходиться в молекулярній формі, а максимальне його засвоєння відбувається лише в іонній формі [36.... 39].

З метою збагачення продуктів харчування кальцієм науковцями Файвешевським М.Л., Черевком О.І., Головком М.П., Антіповою Л.Г., Базарною С.В., Лопаревою Е.Г., Чиркиною Т.Ф та іншими [6, 20, 40...45] запропоновано використання різних його джерел: органічних солей кальцію, шкарлупи курячих та перепелиних яєць, морських коралів, продуктів переробки харчової кістки.

Михайловим В.М. [45] розроблена математична модель проектування раціонів одноразового призначення: для сніданків, обідів, вечерь, збагачених кальцієм. В моделі враховано основні фізіологічні співвідношення і технологічні обмеження та додаткові фізіологічні умови, які призначено для збагачення раціонів нутрієнтами, що впливають на засвоєння кальцію.

Вчені Санкт-Петербурзького державного університету низькотемпературних і харчових технологій Базарнова Ю. Г., Єсаулов С.В. (2007р.) розробили харчові композиції для заміни м'яса, які складаються із функціональних тваринних білків і іонізованого кальцію у вигляді мікрогранул хлориду, лактату і цитрату кальцію в кількості 5..20 % до маси сумішей [20]. Жарінов А.И. вважає, що введення зазначених добавок покращує функціональні властивості м'ясних фаршевих систем, але кальцієм їх не збагачує [46]. Вчені Західного Сибірського державного університету Лопарєва О. Г. та Чиркина

Т.Ф. [43] запропонували спосіб збагачення м'ясних продуктів кальціонованим білковим порошком з вийного м'яза, гідратацію якого проводили хлоридом та лактатом кальцію. Згідно їхніх рекомендацій добавку можна вводити в м'ясні системи в кількості не більше 3%. Проведені дослідження Верешко Н.В., Головком Н.П., Чуйко А.Н., Корячкіною С.Я. [47,48] по збагаченню макаронних виробів кальцієм шляхом внесення в тісто різних концентрацій глюконату, лактату, карбонату кальцію і порошку яєчної шкарлупи показали, що дозування цих добавок повинно бути обмеженим: для порошку з яєчної шкарлупи до 1%, а зазначені вище органічні солі не забезпечують необхідне засвоєння даного макроелементу. Встановлено, що більшість препаратів кальцію містять свинець, в першу чергу це стосується добавок виготовлених із раковин равликів та природного мінералу (доломіту), який останнім часом розглядається як потенційне джерело кальцію.

Кравець Т. П. в своїй науковій роботі « Кальций и фосфор: какой из них для зубов более ценен?» [35] з цього приводу зазначає, що споживання продуктів збагачених солями кальцію, не може гарантувати максимальне його надходження в організм. Необхідно пам'ятати про незначний відсоток засвоєння цих солей та різну кількість кальцію в їхньому складі. Найбільшу кількість кальцію містять карбонати та трьохосновні фосфати в 1 грамі солі – 400 мг кальцію, в хлориді кальцію – 220 мг, цитраті кальцію - 217 мг, гліцерофосфаті, лактаті, глюконаті кальцію – 211 мг. Вчений стверджує, що жодна із зазначених солей не може створювати конкуренції таким органічним джерелам кальцію як яєчна шкаралупа та харчова кістка. Адже вони містять значну кількість кальцію, який на відміну від хімічно зв'язаного засвоюється практично повністю, оскільки вже пройшов в організмі птиці чи тварини синтез із неорганічного в органічний і зв'язався з білком. Водночас використання шкаралупи гусячих та качах яєць є обмеженим із – за значного мікробіологічного забруднення [49].

Розробки по використанню в продуктах харчування кальцію природного походження проводяться вченими Гріненко І. та Грушецьким Р. [50], на основі використання коралового кальцію і яєчної шкаралупи. Кораловий кальцій отримують із коралів типу Санго, що містять необхідні компоненти для життєдіяльності людини, - кальцій, магній, калій, йод, натрій та інш. Щодо яєчної шкаралупи, то найбільш цінною є шкаралупа з перепелиних яєць, яка містить до 90% карбонату кальцію, а також залізо, цинк, мідь, калій, бром, йод та інш. Науковцями Всеросійського науково-дослідного інституту м'ясної промисловості [51] науково обґрунтовано і запропоновано новий вид варених ковбасних виробів, збагачених біологічно-активною мінерально-органічною добавкою із закріплених рогів північного оленя. Хоча деякі вчені [5,40...42] з цього приводу притримуються думки, що сировина для одержання кальцію повинна бути в достатній кількості в будь - якому регіоні і доступна виробнику з економічної точки зору.

Як джерело кальцію можна розглядати таку рослинну сировину, як нут. Ця зернобобова культура багата не лише на кальцій, а й на селен і калій. У технології ковбасних виробів рекомендується використати пророщене протягом 3 діб та дисперговане на кутері упродовж 8..10 хвилин зерно нуту. Оптимальний рівень заміни яловичини на пророщене зерно складає 10..15%, але нут не є традиційною культурою для України, крім того він містить олігоцукри, які не перетравлюються в організмі людини, викликають метеоризм і розлад шлунково - кишкового тракту [52].

Пошуком органічного джерела легкозасвоюваного кальцію займалися вчені Черевко О.І.(1990..1997 рік) , Головка М.П. (2004..2014 рік), Серік М.Л. (2014..2017 рік), які розробили технологію мінерально-білково -жирової композиції з кісткового порошку та сироватки крові забійних тварин. Для збагачення паштетних мас кальцієм вчені Харківського державного університету харчування і торгівлі Подворчан Д.Є., Головка М.П. [53]

використовували порошок та пасту з яловичих кісток, хлорид кальцію з матреksom свинячої шкірки.

1.3. Водорозчинні солі кальцію у виробництві харчових продуктів

Одним із поширених способів збагачення харчової продукції на кальцій є використання в якості добавок кальцієвих водорозчинних солей. Такими добавками часто являються солі неорганічних кислот, такі як карбонати, фосфати кальцію, зокрема наголошується на важливому значенні трикальційфосфату, що має оптимальне співвідношення кальцію та фосфору 2:1. Для збагачення продуктів харчування кальцієм хімічною фабрикою

«Буденхайм» (Німеччина) виготовляється широкий спектр трифосфатів торгівельної марки CAFOS. На думку авторів [59,64], дані добавки володіють високим ступенем збагачення і засвоюваності. Такі кальцієві добавки знайшли своє використання в технології напоїв, у какао-порошку, цукрових пудрах, прянощах. Крім цього представлені джерела кальцію розроблені цією фірмою для молочної промисловості – «КАФОС МС» (для продуктів вищого ґатунку, дитячого та лікувального харчування) та «ФОРТИКАЛЬ МФ» - функціональні наповнювачі для плавлених сирів. Вченими Кемеровського технологічного інституту харчової промисловості розроблено рецептуру та технологію драже молочного в шоколаді функціонального спрямування

«Доктор конфетні з кальцієм», рецептуру якого збагачено кальцій-ортофосфатом. Даний продукт призначено для дітей трирічного віку і дорослих, за думкою авторів він є додатковим джерелом вітамінів А, С, Д, кальцію. Досліджено властивості соєвого молока під час введення CaCl_2 , що призводить до зростання концентрації кальцію і коагуляції молока [59]. Дослідження вчених показали, що краще засвоювання кальцію спостерігається у разі його додавання у вигляді органічних солей - лактатів, цитратів. З цього приводу пропонується створення кондитерської продукції, а саме бісквітних напівфабрикатів із використанням в якості джерела кальцію його лактату.

Дослідження доводять, що лактат кальцію в цьому випадку проявляє властивості емульгатора [62..64]. Російські вчені працюють у напрямку розширення асортименту м'ясних виробів для вагітних жінок та людей похилого віку використовуючи препарати цитрату кальцію вітчизняного виробництва [56..59]. Відомі способи отримання кальцієвих добавок із нетрадиційної сировини - яєчна шкаралупа, кістки, кораловий кальцій. Мінеральні сполуки в таких добавках представлені переважно, карбонатами та фосфатами, які є не розчинні у воді, тому потребують додаткової обробки для переведення частини кальцію у іонний стан (наприклад цитрат). А от до коралового кальцію входять також білкові комплекси та хітин зв'язаний з кальцієм [62..64].

Аналіз літературних джерел показав, що все ж таки отримати біодоступну форму кальцію краще з лактатів чи цитратів кальцію. Враховуючи вище зазначене було вирішено використовувати для збагачення ковбасних виробів лактат кальцію.

Кальцію лактат це харчова добавка E327- білий дрібний порошок майже без запаху. Повільно розчиняється в холодній воді (1:20), легко - в гарячій воді, містить до 13..15 % кальцію.

Порівняно з хлоридом кальцію, лактат кальцію краще засвоюється організмом, оскільки не подразнює слизову оболонку шлунку. Порівняно з глюконатом кальцію більш ефективний при пероральному застосуванні, оскільки містить більший відсоток кальцію. Порівняно з цитратом, розчиняється як у воді так і у органічних розчинниках і містить у своєму складі залишки молочної кислоти, а не лимонної. Молочна кислота набула більш широкого використання у м'ясній промисловості порівняно з лимонною.

Лактат кальцію (молочнокислий кальцій) входить до групи харчових добавок (E 327), дозволених для застосування в Україні, внесений в діючі санітарно-гігієнічні правила країн ЄС. Окрім функцій стабілізатора, регулятора кислотності, які визначають застосування цього препарату в різних галузях

харчової промисловості, лактат кальцію виконує функцію ущільнення як рослинних так і тваринних тканин і дозволяє одержати високі кінцеві концентрації кальцію в тканинах. Введення кальцієвої солі молочної кислоти нешкідливе для організму людини, дозволяє підвищити біологічну цінність і поліпшити органолептичні показники широкого асортименту харчових продуктів.

Властивості солей молочної кислоти (лактатів) - дозволяють їх використовувати, з одного боку, як регулятори кислотності і бактерицидні агенти, а з іншої – як покращувачі смакових якостей і носії необхідних організму мікроелементів: кальцію, заліза, йоду, рідкісних лужноземельних металів та інших. Потреба українських підприємств в солях молочної кислоти складає до тисячі тон в рік і зростатиме надалі. На сьогоднішній день на ринку України реалізується разом із закордонною 80% - ною молочною кислотою 60%-ний лактат натрію і 5% - водний лактат кальцію голландського виробництва.

Технологія виробництва молочної кислоти є однією із найдавніших, заснованих на технології мікробіологічного синтезу. Цей продукт виробляється в багатьох країнах. Основними постачальниками молочної кислоти і її солей на світовий ринок є такі країни, як Голландія, Іспанія, США, Китай. Вітчизняне виробництво харчової молочної кислоти ґрунтується на технології періодичного зброджування цукровмісної сировини молочнокислими бактеріями з використанням сухих солодових паростків і природної крейди. За кордоном застосовують сучасніші технічні засоби і способи розділення фаз при виділенні, очищенні і концентрації розчинів, що визначає отримання продукту цільового призначення високої якості. В даний час молочна кислота та її солі як харчові добавки використовуються для підкислювання, консервування, регулювання рН, поліпшення смаку, структури продуктів і запобігання розвитку шкідливих мікроорганізмів. Лактати використовують у виробництві кондитерських

виробів, алкогольної продукції, пива, безалкогольних напоїв, хліба і борошняних виробів, продуктів переробки плодів і овочів, дріжджів і ін. За кордоном вони з успіхом застосовується в м'ясопереробній, рибній, консервній, молокопереробній і масложировій галузях харчової промисловості.

Науково-практичні пошуки способів знищення росту мікроорганізмів в готових м'ясних виробках зараз сконцентровані на властивостях молочної кислоти, а особливо її солей – лактатів натрію та кальцію. Вони являють собою натуральні інгредієнти. Антибактеріальний, бактеріологічний механізми лактатів унікальний: гальмують розвиток практично всіх патогенних мікроорганізмів, пригнічують розвиток бактерій, не погіршуючих органолептичні показники продуктів, а у хлібопекарській промисловості вони навпаки сприяють збільшенню кількості дріжджів.

Вчені Кемеровського технологічного університету досліджували вплив лактату кальцію на мікрофлору варених ковбас, які зберігалися у вакуумній упаковці. Результати їх досліджень бачмо на рисунках 1.1..1.3.

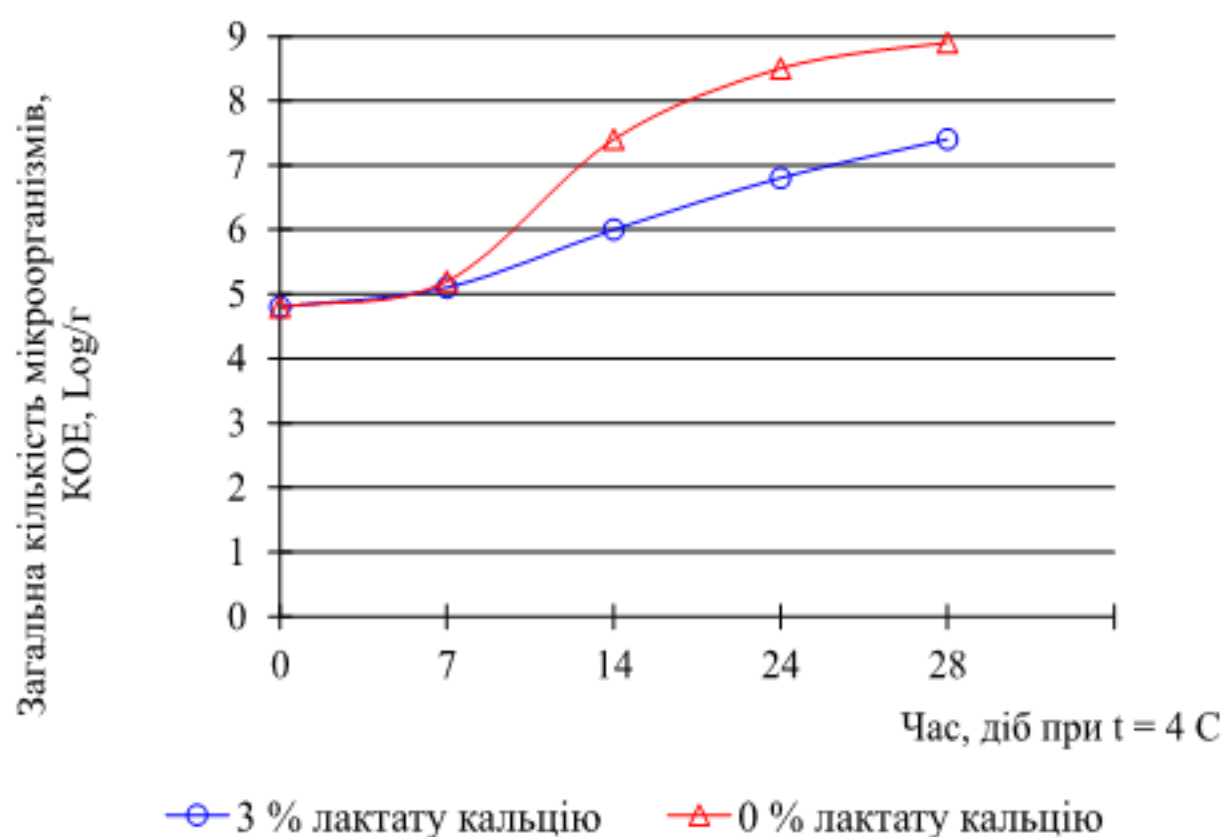


Рис. 1.1. - Вплив лактату кальцію на загальну кількість бактерій у вареній ковбасі запакованій під вакуумом

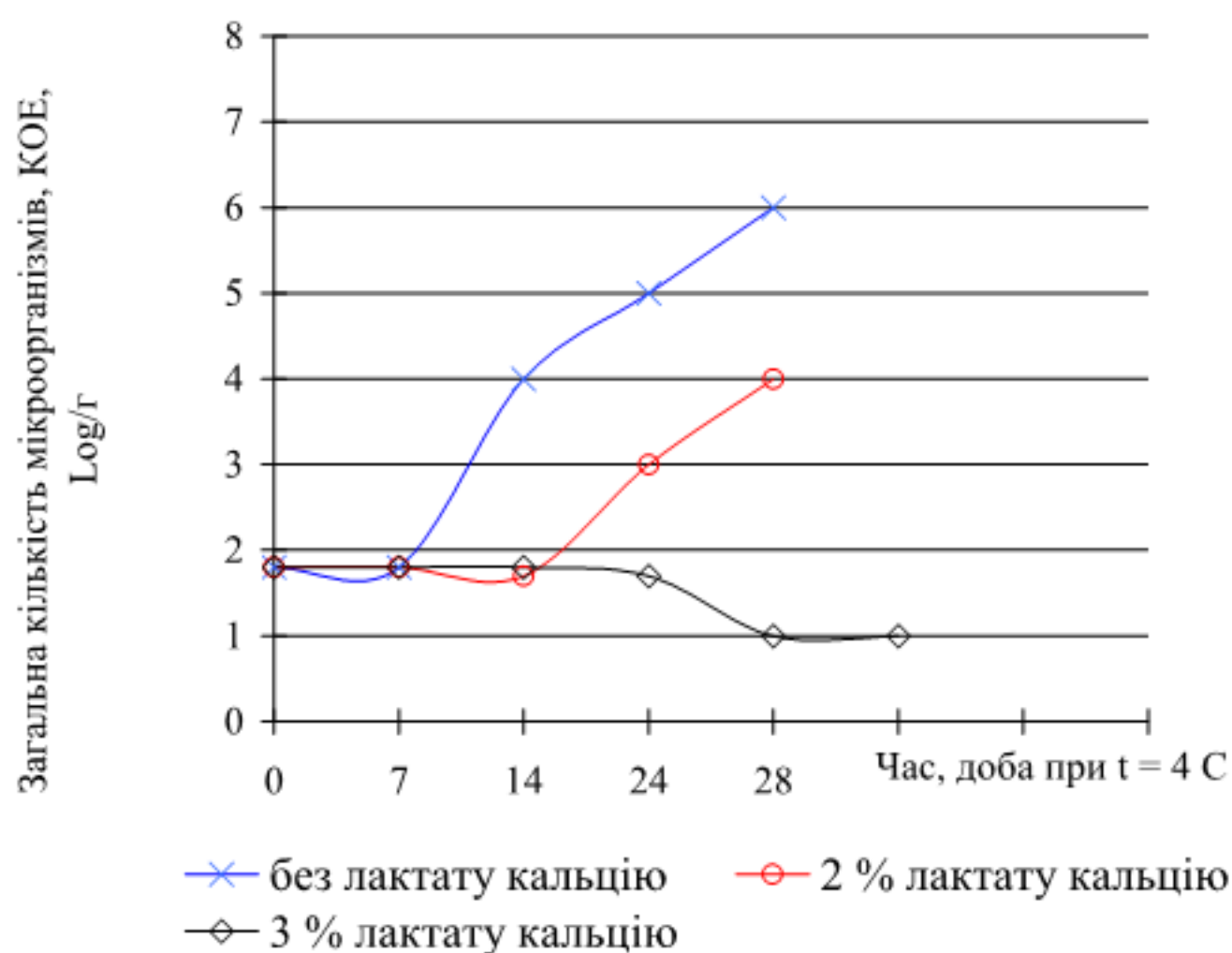


Рис. 1. 2.- Вплив лактату кальцію на кількість лістерій у варених ковбасах

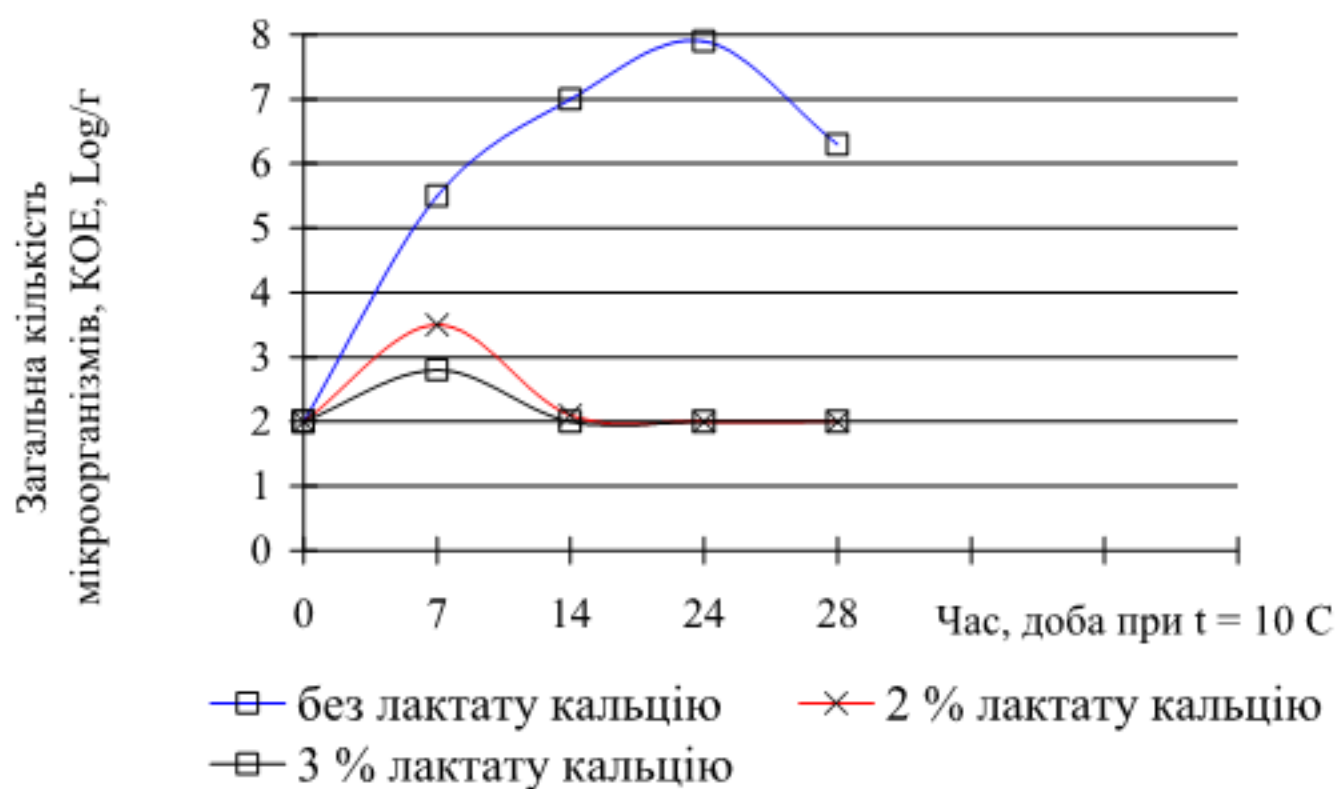


Рис. 1.3. - Вплив лактату кальцію на кількість сальмонел у варених ковбас

З вище розглянутих графіків видно як лактат кальцію в залежності від концентрації, впливає на патогенні мікроорганізми. Тому нашим завданням було використати лактат кальцію при виробництві вареної ковбаси для збагачення її іонами кальцію, та подовження термінів зберігання.

В МДУ прикладної біотехнології проведено ряд дослідів, націлених на вивчення впливу різної концентрації іонів кальцію на структурно-механічні і функціонально-технологічні властивості модельних м'ясних систем [42..44]. В якості об'єктів дослідження використовували фарш, виготовлений на основі найдовшого м'яза спини яловичини, взятого в розмороженому стані. В процесі гомогенізації до сировини додавали 25% дистильованої води (контрольний зразок) і розчин CaCl_2 , в такій кількості, щоб забезпечити концентрацію іонів кальцію 30-160 моль на 125 г м'ясного фаршу. Вивчення впливу концентрації іонів кальцію, тривалості витримки і стану сировини на величину в'язкості модельного фаршу показало, що зміна його властивостей при даних умовах носить неадекватний характер (рис. 1.4).

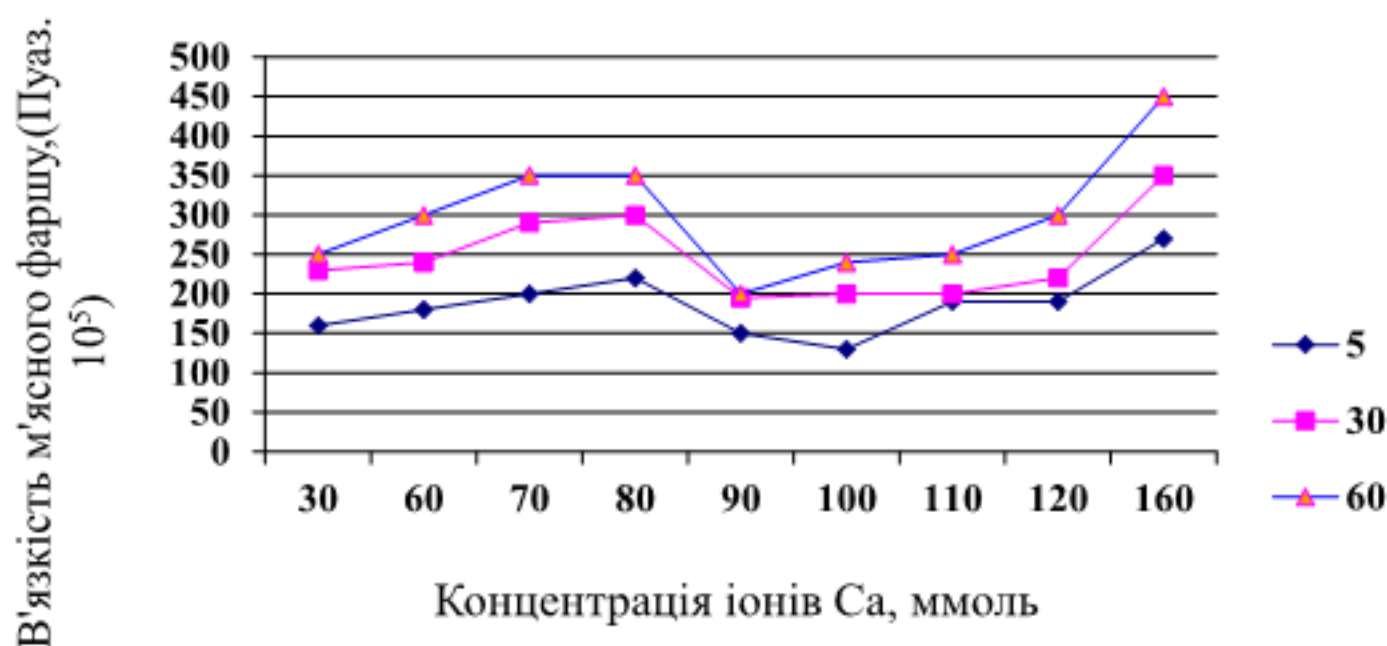


Рис. 1.4 - Вплив концентрації іонів кальція на в'язкість фаршу, виготовленого із замороженого м'яса

Додатково були проведені досліді по вивченню характеру зв'язування вологи в м'ясних зразках, які містять різний вміст хлориду кальцію. З цією метою в усіх зразках (до і після термообробки) за допомогою кріоскопічного метода знаходили значення величини активності води (A_w). Встановлено, що підвищення концентрації іонів Са в м'ясних системах змінює величину активності води.

Таким чином, з проведених дослідів ми бачимо, що рівень концентрації іонів кальцію в м'ясному фарші надає суттєвий і неадекватний вплив як на його структурно-механічні властивості, так і на величину активності води. В діапазоні концентрації іонів кальцію 30-80 ммоль в'язкість фаршу збільшується, і збільшується вміст міцно зв'язаної вологи.

Відомо, що при низькому білковому раціоні засвоюється лише 5% кальцію, в той же час як при достатньому вживанні білкової їжі – 15%.

Отже, щоб вирішити одночасно і проблему нестачі кальцію в м'ясопродуктах і при цьому не погіршити структурно – механічних властивостей фаршу необхідно вносити кальцій до складу м'ясних систем у зв'язаному з білком стані. Щоб отримати зв'язаний кальцій необхідно використати доступний білковий матрикс, яким може слугувати вторинна м'ясна сировина.

1.4. Характеристика вторинної м'ясної сировини як матриці для зв'язування кальцію

Значний вклад в розвиток наукових досліджень, розробку багатокомпонентних рецептурних композицій з використанням вторинної м'ясної сировини внесли вітчизняні та закордонні вчені. І.А. Рогов, М.М. Ліпатов, О.І. Жарінов, О.І. Черевко, М.П. Головкин, Riwas H., Tarrant P., Odier A., Fisher E. та інші [62..64].

У багатьох країнах при виробництві варених ковбас використовують

вторинну сировину м'ясної та молочної промисловості: знежирену сироватка, пахту, свинячу шкірку, сухожилля, кістки, харчову кров. В Польщі широко застосовують добавки з сухої знежиреної молочної сироватки та сироватки свинячої крові, які позитивно впливають на органолептичні показники м'ясопродуктів і збагачують їх кальцієм [76,77]. В той же час В. Jасquet, Р. Poterre В. відзначають, що введення в м'ясний фарш сухої молочної сироватки в кількості 1,1 г на 1 кг білків веде до зниження рН до 5,7... 5,5, а це істотно підвищує втрати маси при термічній обробці фаршу. Вчені зазначають, що введення плазми крові в емульговані м'ясопродукти замість води в кількості 10% покращує якість отримуваних емульсій, органолептичні і структурно-механічні показники готової продукції, збільшує вихід та збагачує продукт залізом. Широкого використовуються при виробництві варених ковбас набули білково - жирові емульсії, отримані при сумісному використанні молочно-білкових концентратів, формених елементів крові забійних тварин, білкових добавок отриманих з кісток [68]. В Росії співробітниками ВНДІМП Салаватуліною Р.М. і Алієв С. А. запропоновано застосування емульсій, що містять казеїнат натрію, ізолят соєвого білка, плазму або сироватку крові і яловиче вим'я. Використання цього комплексу вторинної сировини дозволяє вводити у фарш таку низько-технологічну сировину як рубець, сичуг, губи, легені, стравохід, селезінку і отримувати продукти з стабільними технологічними показниками [69].

Л. Діас (Куба) використовував в рецептурі ковбаси «Ел. Патіо» 15% емульсію, яка містила: соєве борошно – 20%, бульйон від варіння свинячої шкірки – 30 %, кров – 10%, жир – 30%. Дослідний зразок ковбаси з 15% - ним вмістом емульсії за органолептичними показниками не поступався контрольному зразку. Вихід продукту збільшився з 124 % до 180 % [62].

W. Schnackel зі співавторами в рецептурі фаршу для варених ковбас замінювали частину м'ясної сировини (10..20 %) комбінованим білковим

препаратом у вигляді емульсії, що містить: пахти 66,5 %, свинячої крові 14,2% вареної гомогенізованої свинячої шкірки 9,3 %, 10 % кісткового порошку. Науковцями встановлено, що заміна 10...15 % м'ясної сировини комбінованим білковим продуктом дозволила підвищити харчову цінність і засвоюваність ковбасних виробів. У Росії, співробітниками Семипалатинського технологічного інституту м'ясної і молочної промисловості проводилися дослідження по розробці технології білкових мас на основі субпродуктів 2 категорії (селезінки, легені, рубця, м'ясної обрізі і діафрагми). Ними замінювали до 20% основної сировини. Застосовували їх у вигляді білкової жирової емульсії, що складалася з крові, топленого свинячого жиру і бульйону від варіння субпродуктів та білкових паст з кісток [64,65].

В Харківському державному університеті харчування і торгівлі колективом вчених розроблені нові рецептури січених напівфабрикатів , які містять хлорид кальцію зв'язаний органічним матриксом свинячої шкірки. Поліпшення структури ковбас спостерігається при використанні м'ясних емульсій з свинячої шкірки і шкіри домашньої птиці [64].

В ковбасному виробництві використовують не лише емульговану вторинну сировину, а й м'ясо механічного дообвалювання, одержуване при сепаруванні або пресуванні яловичих та свинячих кісток (ММД) і м'ясо механічного обвалювання птиці (ММО). Давлеевим А.Д., Дубровською Ю.Н., Красюковим Ю.Н. встановлено, що додавання ММД у кількості до 20 % дозволяє оптимізувати співвідношення кальцію і фосфору, а також підвищити вміст магнію, заліза, цинку в 2..3 рази. Гноцкий В.А. , Хвиля С.И., розробили білково-мінеральну добавку з ніг курчат-бройлерів, які піддавали тепловій обробці і сепаруванню на пресі для механічного обвалювання, профілактичну добавку можна вносити у варені ковбасні вироби в кількості 5...10 % до маси сировини. Водночас літературні дані показують, що у м'ясопереробній галузі до 16 % білкової вторинної сировини не використовується [19].

Колагенвмісну сировину на харчові цілі в ряді країн використовується лише на 13...16 % від обсягу виробництва. Справжній інтерес представляють субпродукти II категорії, багаті сполучнотканинними білками і особливо колагеном. Щоб не обмежуватися традиційними м'ясними виробами, для виробництва яких застосовують нативну сировину, використовують багато способів попереднього оброблення цієї сировини, керуючися її хімічним складом (таблиця 1.7).

Таблиця 1.7

Хімічний склад вторинної м'ясної сировини

Вид сировини	Масова частка, %				
	Вологи	Білка	Жиру	Золи	Колагену від загального білка, %
Рубець	76,1..80,0	14,8...18,3	4,1..4,2	0,5..0,6	61..64
Сичуг	66,8	14,4	16,8	0,7	41,2
Легені	77,5..79,3	14,8...15,6	2,3..4,7	1,2..1,6	26..32
Вим'я	72,6	12,3	13,7	0,3	52..54
М'ясо яловичих голів	68,8	18,1	10,0	1,0	22..24
М'ясо свинячих голів	70,0	17,0	11,3	1,0	36..38
Губи	77,7	16,8	3,3	1,4	71
Свиняча шкіра	48...59	16,7..28,0	15..30	1,5	86..88

Аналіз хімічного складу субпродуктів показує, що найбільша кількість білка міститься в свинячій шкірі, м'ясі яловичих голів та рубці. А дані по середній нормі виходу субпродуктів свідчать про те, що найбільше із субпродуктів другої категорії залишається рубця 2,75% в той час як на харчові цілі він практично не переробляється (табл.1.8.).

Таблиця 1.8.

Норми виходу оброблених субпродуктів, % до маси м'яса

Назва субпродуктів	ВРХ	Свині
Рубець, свинячий шлунок	2,75	0,90
М'ясні обрізки	2,37	1,37
Горловина	0,34	0,34
М'ясо стравоходу	0,15	0,19
Свинячий м'ясо-кістковий хвіст	-	0,11
Сичуг	0,48	-
Легені	1,29	0,57
Трахея	0,33	0,13
Селезінка	0,36	0,23
Путовий суглоб, ноги	1,83	1,95
Вуха	0,26	0,48
Голова без язика і мозку	6,10	-
Голова з мозком	-	7,20
Губи	0,31	-

З цього приводу науковцями Національного університету харчових технологій (НУХТ) доведено можливість і доцільність використання субпродуктів другої категорії у вигляді попередньо обробленої суміші - пасти. Отримані пасти застосовують у нових і діючих рецептурах ковбас як м'ясний інгредієнт. Пасти дають змогу зберегти високу поживну цінність субпродуктів і функціональні властивості білка, а також запобігти втратам, які відбуваються при варінні субпродуктів.

У НУХТ розроблено кілька композиційних паст для ковбасного виробництва, в яких крім субпродуктів першої та другої категорій (рубець, легені, м'ясна обрізь, вим'я, сичуг, серце, м'ясо стравоходу, кадик) використовують рослинну білковомісну сировину. Ці пасти враховують вплив технологічних втрат у процесі виробництва варених ковбас і дають можливість при заміні до 20 % м'ясної сировини балансувати амінокислотний і жирнокислотний склад варених ковбас. [6].

Російськими вченими Глотовою та Кузнецовим розроблено нові види білкових стабілізаторів з використанням субпродуктів другої категорії та плазми крові. Для кращого перетравлення в організмі субпродукти попередньо обробляють протеолітичними ферментними препаратами або піддають гідротепловому обробленню протягом 3..5 год [30,6].

Розроблено також технологію білкових гідролізатів на основі ферментативного гідролізу м'ясної сировини (рубець, печінка, інші субпродукти). Гідролізати містять значну кількість вільних амінокислот, пептидів, вітамінів і мінеральних елементів [2,3,4].

Найістотнішим джерелом колагену є яловичі: рубець, сичуг, губи, вуха свиняча шкірка. Проте губи і вуха мають у своєму складі багато білка еластину, який є дуже реакційно стійким, не розчиняється у холодній і гарячій воді, в розчинах солей, розбавлених кислотах і лугах. Цей фактор ускладнює використання їх у виробництві продуктів харчування.

Рубець і сичуг мають неприємний специфічний запах, що є напено причиною його обмеженого використання.

Властивості нативної сировини модифікують їх термічним обробленням у середовищах з регульованим рН, що створюється введенням органічних кислот — оцтової, лимонної, аскорбінової. Органолептичне оцінювання і гістологічний аналіз зразків свідчать про розпушення і розшарування сполучної тканини, дезагрегацію волокон, підвищення пластичності. Таке оброблення сировини дає можливість отримати поліпшені органолептичні і функціонально-технологічні показники.

Російські вчені досліджували, зокрема, можливість використання молочнокислих мікроорганізмів і ферментних препаратів для біотехнологічної модифікації колагенвмісної сировини на прикладі рубця і використання її як компонента солених формованих м'ясних продуктів і рублених напівфабрикатів. Для дослідження було взято три зразки:

- ♦ оброблений розсолом, що містить ферментний препарат;
- ♦ оброблений розсолом, що містить стартові культури мікроорганізмів і 1%-й ферментний препарат;
- ♦ контрольний зразок, засолений традиційним розсолом.

Введення в розсіл, що містить ферментний препарат, штамів молочнокислих мікроорганізмів посилювало їх взаємну дію на колаген сполучної тканини порівняно зі зразком, обробленим тільки розсолом, до складу якого входить ферментний препарат. Засолений таким чином зразок цільношматкового рубця має м'яку й пластичну консистенцію і світло-сірий колір.

РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Планування експерименту та програма досліджень

Варені ковбаси, збагачені мікро- та макроелементами потребують ретельного дослідження, з використанням не лише існуючих стандартних методик, а й істотно нових та модифікованих методів дослідження модельних фаршів і готових виробів, на глибокому мікроструктурному рівні.

Найбільш ефективний підхід при розробці та удосконаленні технології ковбасних виробів базується на системному вирішенні окресленої проблеми. Тому для вирішення поставлених завдань розроблена схема проведення комплексних досліджень (рис. 2.1), яка відображає взаємозв'язок об'єкту, предметів і методів досліджень. Для компактного зображення схеми показники об'єднані в групи:

- 1 – органолептичні: зовнішній вигляд, аромат, смак, консистенція;
- 2 – фізико-хімічні: масова частка вологи, білку, жиру, вміст золи, рН;
- 3 – мікробіологічні: загальна кількість мезофільних аеробних і факультативно-анаеробних мікроорганізмів, бактерій групи кишкової палички (коліформи), патогенних мікроорганізмів, в т.ч. бактерій роду Сальмонела і сульфит-редуючих клостридій.

Основні показники біологічної цінності виділені в окремі групи:

- 4 – визначення амінокислотного складу й амінокислотного скору;
- 5 – визначення вмісту фосфору та кальцію;
- 6 – жирнокислотний склад;
- 7 – мінеральний склад; 8 – функціонально-технологічні: водоутримуюча, жирутримуюча, емульгуюча, вологозв'язуюча здатність, 9 – гістологічні дослідження, 10 – структурно-механічні: міцність, в'язкість, напруга зсуву та інші, 11 – радіологічні і токсикологічні.



Рис. 2.1.- Схема проведення досліджень

2.2. Об'єкт та предмети досліджень

Об'єкт дослідження :

Технологія виготовлення мінеральної добавки та ковбасних виробів з її використанням.

Предмет дослідження:

- Рубець врх - згідно ДСТУ 7050: 2009.
- Лактат кальцію (Е 327) - згідно Наказу МОЗ України від 19.12.2013 р. №114 «Про затвердження Гігієнічних вимог до дієтичних добавок»
- яловичина знежилована 1 сорту – м'язова тканина з масовою часткою сполучної та жирової тканини не більше 6 % згідно ДСТУ 6030:2008 [122];
- свинина знежилована напівжирна – м'язова тканина з масовою частиною жирової тканини від 30 до 50 % згідно ДСТУ 7158:2010 [123];
- молоко сухе згідно ДСТУ 4273: 2003 [124];
- часник свіжий згідно ДСТУ 3233-95 [125];
- модельні ковбасні фарші;
- дослідні зразки варених ковбас згідно проекту ТУ У 15.1-01597997-013:2017 “Варені ковбаси з органічним кальцієм. Технічні умови”;
- контрольні зразки варених ковбасних виробів згідно ДСТУ 4436:2005 [126];
- перець чорний згідно ДСТУ ISO 959 - 1:2008 [127];
- цукор білий згідно ДСТУ 4623:2006 [128];
- перець духмяний згідно ГОСТ 29045 - 91 [129];
- сіль кухонна згідно ДСТУ 3583 - 97 [130].

Експериментальну частину роботи проведено згідно наведеної схеми досліджень і виконано у лабораторних умовах ВНЗ Полтавського університету економіки і торгівлі. В роботі використані методи, які дозволили охарактеризувати хімічний склад, харчову та біологічну цінність, органолептичні, мікробіологічні, функціонально-технологічні, гістологічні, структурно-механічні та економічні показники предметів дослідження.

Кількість повторень проведених експериментів 3...5, кількість паралельних проб дослідних зразків – 3.

2.3. Методи та методики експериментальних досліджень

2.3.1. Методи визначення радіоактивного та токсичного забруднення сировини [113..115]

Вміст радіонуклідів у досліджуваних об'єктах визначали за допомогою сцинтиляційного спектрометра γ – випромінювань СЕГ-001, АКП-С і β – випромінювання СЕБ-01-70, методами передбаченими у метрологічних інструкціях: МЦК 2.6.1.717-98; МИ 12-05-99; МИ 12-04-99. Відносна похибка вимірювань складає від $\pm 10\%$ до 50% при довірчій імовірності $P = 0,95$.

Вміст токсичних елементів визначали за ГОСТ: 26930, 26931, 26932, 26933 – 86 трьома методами: кадмій, свинець, мідь та цинк – полярографічним методом, який заснований на озоленні проби з використанням допоміжної речовини азотистої кислоти і кількісному визначенні токсичних елементів - полярографуванням у режимі змінного струму .

Кількість миш'яку визначали за допомогою фотоелектроколориметра КФК-3, з попередньою сухою мінералізацією проби азотною кислотою та оксидом магнію[134]. Вміст ртуті в дослідних зразках визначали на приладі “Юлія 2”, з попередньою підготовкою проб методом деструкції [132].

2.3.2 Дослідження хімічного складу сировини та готової продукції

Вмісту вологи в м'ясних виробках визначали за ДСТУ ISO 1442:2005 “М'ясо та м'ясні продукти. Метод визначення вмісту вологи (контрольний метод). (ISO 1442:1997, IDT)” [140].

Вміст колагену у рубці визначали за кількісним вмістом амінокислоти оксипролін. Метод заснований на попередньому гідролізі колагену з наступним

проведенням якісної кольорової реакції на оксипролін і фотокалориметруванні, який включає такі основні етапи: гідроліз кісткової тканини соляною кислотою, нейтралізацію кислоти, окислення продуктів гідролізу, проведення кольорової реакції з *n*-(диметиламіно)-бензальдегідом, вимірювання інтенсивності забарвлення за допомогою фотокалориметра та визначення по калібрувальному графіку за отриманою оптичною густиною концентрації оксипроліну [141].

Для проведення гідролізу використовували експериментальну установку розроблену в науково-дослідній лабораторії ПУЕТ рисунок 2.2.



1– водяний холодильник; 2 – колба з гідролізатом; 3 – гріюча поверхня

Рис. 2.2 – Установка для проведення гідролізу колагену

Вміст жиру визначали за ДСТУ ISO 1443:2005 “М'ясо та м'ясні продукти. Визначення загального вмісту жиру” [142]. Вміст золи визначали згідно ДСТУ ISO 936:2008 [143]. Масову частку білка за методом К'ельдаля згідно ГОСТ 25011 [144] та Лоурі [145]. Вміст азоту згідно ДСТУ ISO 937 : 2005[146].

2.3.3. Методи визначення вмісту кальцію та фосфору

Вміст кальцію визначали об'ємним комплексо-метричним методом [145], який заснований на мінералізації органічних речовин, розчиненні мінералізата в соляній кислоті з подальшим об'ємним визначенням кальцію титруванням трилоном Б, кінець титрування встановлювали за допомогою металохромного індикатора (мурексида). Вказаний індикатор утворює комплекси з іонами кальцію. Утворення комплексу (або його розпад) супроводжується зміною забарвлення індикатора. Додавання до проби трилону Б призводить до витіснення індикатора з комплексу і зміни забарвлення розчину.

Поправочний коефіцієнт до розчину трилона Б розраховували за формулою:

$$K = \frac{V_1}{V_2} \quad (2.1)$$

де K – поправочний коефіцієнт до розчину трилону Б;

V_1 – об'єм 0,01 М розчин нітрату кальцію, см^3 ; V_2 – об'єм 0,01 М розчин трилону Б, використаного на титрування, см^3 .

Вміст кальцію визначали за формулою :

$$x = \frac{0.0004 \cdot V_1 \cdot 50 \cdot K}{m_0 \cdot V_2} \quad (2.2)$$

де x — вміст кальцію %;

0,0004 — кількість кальцію, еквівалентна 1 см^3 0,01 М розчину трилону Б, г;

K — поправочний коефіцієнт до розчину трилону Б;

V_1 — об'єм 0,01 М розчин трилону Б, витраченого на титрування, см^3 ;

50 — загальний об'єм досліджуваного розчину, см^3 ;

m_0 — наважка продукту, г;

V_2 — об'єм розчину, взятого для титрування, см^3 .

Паралельно проводили визначення мінеральних елементів атомно-абсорбційним методом за допомогою атомно - адсорбційного спектрофотометра Z -8000 (Nytachi, Японія), який заснований на мінералізації продукту сухим або мокрим озоленням та визначенні концентрації елементу в розчині мінералізату [147].

Вміст фосфору визначали згідно ДСТУ ISO 2294:2005 [148] гравіметричним методом після попереднього мокрого озолення азотною кислотою. Гравіметричний метод заснований на осадженні в мінералізаті фосфору у вигляді фосфомолібдата хіноліна і визначенні маси залишку.

Вміст загального фосфору визначали за формулою:

$$x = \frac{0.0146 \cdot m_i \cdot 100}{m_0} \quad (2.3)$$

де x —вміст загального фосфору в 100 г продукту, мг;

0,0146 — коефіцієнт для обчислення фосфору в осаді, знайдений емпірично;

m_i — маса осаду фосфомолібдату хіноліну, мг;

m_0 — маса досліджуваної проби, мг.

Кінцевий результат — це середнє арифметичне трьох повторень, розбіжність між якими не перевищує 10 мг фосфору на 100 г продукту.

2.3.4. Методи визначення біологічної цінності досліджуваних ковбасних виробів

Визначення амінокислотного складу проводили за допомогою аналітичного аналізатора амінокислот типу Т-339, виробництва фірми “Mikrotechna” (Чехословаччина), на сульфополістирольних іонообмінних смолах “Ostion LJ ANB” в Li-цитратному буферному одноколоночному режимі. Розрахунки якісного і кількісного складу амінокислот проводили на ПЕОМ.

Амінокислоти детектували за допомогою розчину нінгідрину на проточному фотометрі при довжині хвилі 560 нм. Результати детекції реєстрували самописцем на папері у формі піків абсорбції світла нінгідрин-позитивними речовинами в елюаті, що кількісно прямопропорційно концентрації даної речовини в розчині. Співвідношення розчину нінгідринового реактиву і елюентів 1:2; температура термостатування t_1 - 38,5 °C, t_2 – 65 °C. Дослідний зразок розводили в Li - цитратному буфері pH–2,2 $\pm$ 0,02 і наносили на іонообмінну колонку за допомогою дозатора. Кількісну оцінку хроматограм дослідного зразка розраховували щодо стандартної суміші амінокислот фірми BioRaD. Кількість мікромолей кожної амінокислоти у випробуваному розчині обчислювали за формулою; $X=S_1/S_0$; де S_1 - площа піку на хроматограмі амінокислоти з досліджуваного розчину; S_0 - площа піку на амінограмі цієї ж амінокислоти в розчині стандартної суміші амінокислот, що відповідає одному мікромолу. Кількість кожної амінокислоти в міліграмах одержували шляхом множення кількості мікромолей амінокислоти на її молекулярну масу [145].

Визначення вмісту триптофану проводили методом лужного гідролізу 3М розчином гідроокису натрію з наступною нейтралізацією концентрованою сірчаною кислотою, фільтруванням гідролізату, проведенням кольорової реакції з п-диметиламінобензальдегідом та визначенням інтенсивності забарвлення на фотоколориметрі з червоним світлофільтром [141].

Жирні кислоти, цис- та транс- конформації визначали згідно ДСТУ ISO 5509-2002 “Жири та олії тваринні і рослинні. Приготування метилових ефірів жирних кислот (ISO 5509:2000, IDT)”. Ліпідний екстракт готували наступним чином: 700 мг досліджуваного зразку, замороженого в рідкому азоті гомогенізували механічним способом. Із отриманого гомогенізату екстрагували ліпіди сумішшю хлороформ : метанол – 1: 2 по методу Блая і Даера [149]. Підготовка проби метилових ефірів жирних кислот полягала в наступному:

досліджуваний зразок розчиняли в 2 мл гептану, піпеткою додавали 200 мкл метанолового розчину NaOH і струшували 5...10 хв., потім додавали у розчин

1 г моногідрату сульфату водневого натрію і ретельно збовтували. Після осадження солі відокремлювали верхній шар, що містить метилові ефіри жирних кислот. Одержаний розчин використовували для хроматографії за ДСТУ ISO 5508-2001 “Жири та олії тваринні і рослинні [150]. Аналіз методом газової хроматографії метилових ефірів жирних кислот (ISO 5508:1990, IDT)”.

Детекцію жирних кислот проводили на газовому хроматографі виробництва Hewlett-Packard HP 6890 із полум'яно-іонізаційним детектором, інжектор S / S з виділенням потоків, колонка Sp 2380, довжина 100 м, внутрішній діаметр 0,25 мм, товщина покриття 0,2 мкм. Умови хроматографування: температура інжектора 280°C, виділення потоку 100:1, температура детектора 290°C. Колонка працює у режимі постійного потоку швидкістю 1,2 мл/хв, газ носій – гелій. Температурний градієнт термостату колонок від 140 до 250 °C.

Розчинність мінералізованого рубця в шлунково-кишковому визначали за модифікованою методикою “in vitro” [141]. У створеному модельному середовищі близькому до середовища шлунково-кишкового тракту, а саме: 0,5 % - ний розчин соляної кислоти (рН 0,9...1,5) і ферменту пепсину і гастриксину концентрацією 1..4 мг/мл, витримували зразки 4...6 годин, а потім 3...4 години обробляли розчином (NaHCO₃). Дослідження проводили в термостаті при температурі 37 °C. Через кожні дві години визначали розчинність мінеральної частини за зміною маси осаду. Наявність кальцію в іонній формі визначали за результатам взаємодії даного розчину з оксалатом амонію. Паралельно визначали концентрацію іонів кальцію за допомогою кальцій селективного електроду, встановленого на рН - метрі.

Перетравлюваність білків травними ферментами в системі “in vitro” визначали за методом Покровського і Ертанова [141].

2.3.5. Визначення структурно-механічних та реологічних показників дослідних зразків

Вимірювання динамічної в'язкості проводили за допомогою ротаційного віскозиметра "Реотест 2" в циліндричному вимірювальному пристрої. [118, 151]. За методикою Куетта визначали дотичну напругу зсуву фаршу (дн /см²), яку обчислювали за формулою: $\tau = a \cdot Z$; де a – значення, відраховане із шкали індикаторного приладу (поділка шкали); Z – константа циліндра, дн /см² 1 / поділ. шкали.

Динамічну в'язкість визначали за формулою:

$$\eta = \frac{\tau}{D_r} \cdot 100, \quad (2.5)$$

де D_r – градієнт напруги на зсув, сек⁻¹.

Визначення зсувних характеристик кісткової пасти проводили за допомогою ротаційного віскозиметра РВ-8. Для визначення граничної напруги зсуву (Па) користувалися формулою:

$$\theta_0 = K_0 \cdot M_0, \quad (2.6)$$

де K_0 – константа приладу, м⁻¹с²;

M_0 – маса вантажу, при якій починається зсув, кг.

Ефективну в'язкість – η (Па·с) визначали за формулою:

$$\eta = \frac{K \cdot M}{N}, \quad (2.7)$$

де K – константа приладу, м⁻¹с⁻²;

M – маса вантажів, які обертають ротор, кг (без врахування величини, що компенсує тертя в підшипниках);

N – частота обертання ротора, с^{-1} .

Роботу різання та напругиу зрізу готового продукту визначали за формулою:

$$\Theta_z = P/F, \quad (2.8)$$

де P – зусилля зрізу, H ;

F – площа зрізу, м^2

2.3.6. Методи визначення функціонально-технологічних властивостей досліджуваних систем

Визначення рН проводили за ДСТУ ISO 2917:2001 “М'ясо та м'ясні продукти. Визначання рН (контрольний метод)” [152].

Вологозв'язуючу здатність (ВЗЗ) визначали планіметричним методом пресування по Грау- Хамма в модифікації Воловинської - Кельман [141].

Водопоглинаючу здатність продуктів з кістковою пастою визначали за допомогою сітчатого стаканчика з нержавіючої сталі, дно і стінки якого закривали фільтрувальним папером для запобігання втратпродукту. Стаканчик змочували водою, якій давали можливість стекти 20 хвилин і потім зважували . Після чого в стакан вносили 3 г проби, витримували протягом 20 хвилин таким чином, щоб верхній рівень вміщеного в стакан досліджуваного зразка знаходився нижче рівня рідини на 8...10 мм. Після 20 хв. стаканчик виймали з води, витримували 20 хв. для стікання і зважували [141]. Розрахунок ВПЗ (в % до сухого залишку) проводили за формулою:

$$x = \frac{m_2 - m_0 - m_n}{m_n \cdot (100 - W)} \cdot 10^4 \quad (2.9)$$

де m_2 – маса стаканчика з досліджуваним об'єктом після набухання у

воді, г;

m_0 – маса стаканчика зі зволоженою гільзою, г;

m_n – маса наважки, г;

W – масова частка вологи в досліджуваному об'єкті, г.

Жиропоглинаючу здатність визначали за методикою аналогічною водопоглинаючій, але замість води поміщали зразок в соняшникову рафіновану олію.

Визначення водоутримуючої здатності полягає у визначенні маси води, що утримується дослідним зразком, після термічної обробки в змодельованих регламентованих умовах, близьких до виробничих [145].

Визначення жироутримуючої здатності, проводили аналогічно попередньому дослідженню різниця полягає лише в тому, що у регламентованих умовах до проби досліджуваного зразка додається олія і після центрифугування проби визначається кількість надосадкової жирової фази.

2.3.7. Органолептична оцінка ковбасних виробів

Органолептичну оцінку варених ковбасних виробів проводили згідно ДСТУ 4436:2005 [153] за п'ятибальною шкалою.

2.3.8. Визначення тривалості термічного оброблення ковбасних виробів збагачених кальцієм

Визначення швидкості прогрівання ковбасних виробів здійснювали шляхом автоматичного контролю та управління процесом варіння ковбасних виробів з використанням програмної системи “Промприлад 2005”. Схема дослідної установки зображена на рис. 2.3. Для вимірювання температури в центрі батону використовували термопари (1), показники яких фіксували кожної хвилини, прилади, встановлені на стенді, перетворювали отримані з термопар дані в цифровий сигнал і відображали на моніторі комп'ютера.

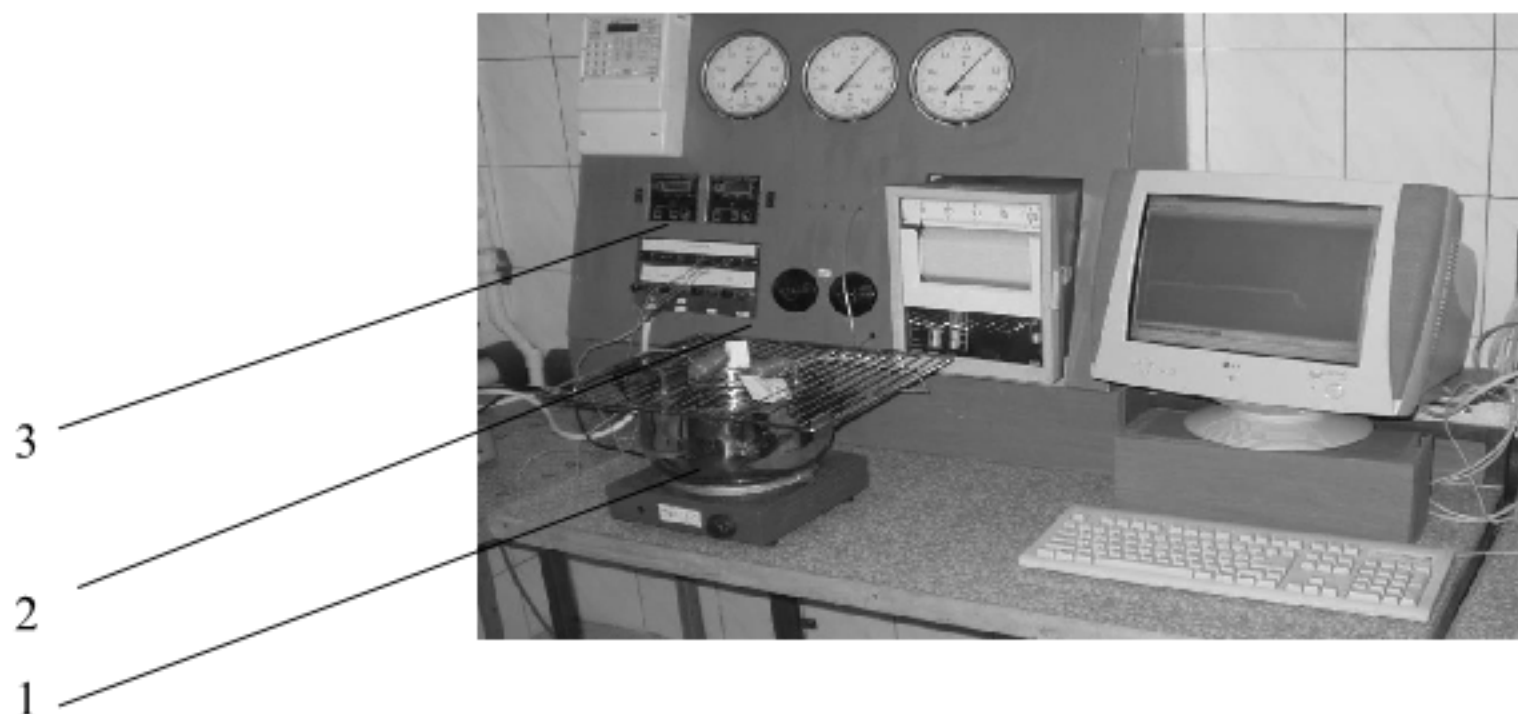


Рис. 2.3 – Дослідний стенд визначення швидкості прогрівання ковбасних виробів

Вимірювання та управління параметрами теплових процесів на стенді проводили цифровим приладом ТРЦ (2), що вимірює та регулює температуру. Всі нагрівальні прилади підключали через лічильник електроенергії “Енергія 9” (3), що дало змогу контролювати витрати енергії на тепловий процес. В середині стенду вмонтований аналогово-цифровий перетворювач, який обробляє та перетворює входні електричні сигнали від термопар на цифрові та за допомогою компорта подає оброблені сигнали в комп’ютерну мережу. Обробку даних, які надходили в базу даних комп’ютера виконували за допомогою програми “Промприлад 2005” та Microsoft Office Excel.

2.3.9. Визначення дисперсності пасти з рубця

Для дослідження ступеня дисперсності використовували оптичну та електронну мікроскопію і метод седиментації.

Метод оптичної мікроскопії [154]: для визначення ступеня дисперсності використовували біологічний мікроскопи марки (МБІ-15) з оптичним збільшенням в 1000 разів, а також розрахункову камеру Горяєва.

Для полегшення процесу мікроскопіювання концентрацію дисперсної фази зменшували розведенням дистильованою водою у співвідношенні 1:13 (при вмісті жиру 13 %) та 1:8 (при вмісті жиру 8 %). Потім до суміші додавали декілька крапель барвника(фуксину) і ретельно перемішували скляною паличкою до отримання однорідного стану. Ступінь дисперсності визначали наступним чином: в камеру Горяєва піпеткою вносили краплю досліджуваної суміші і накривали покривним склом. Готовий препарат встановлювали під об'єктив мікроскопу. Визначення діаметра твердих частинок пасти здійснювали за допомогою окулярмікрометра з вимірювальною шкалою. Підрахунок проводили по групах, відповідно до розміру частинок (в мкм): до 2; 2...4; 4...6; 6...8, 8...10, та більше 10.

Метод електронної мікроскопії [154...158]: дослідження структури кісткової пасти проводили за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа ЕМВ-100Л з прискорюючою напругою 75 КВ і електронно-оптичним збільшенням 2500. Препарати для електронно-мікроскопічного дослідження готували за оригінальною методикою двоступеневих реплік [156]. Спочатку готували водно-спиртову суспензію досліджуваної пасти. Для цього водно - спиртовим розчином зі співвідношенням вода : спирт (1:1) розводили пасту із рубця (коефіцієнт розведення 1:3), перемішували до отримання однорідної суміші, після чого її краплю піпеткою наносили на предметне скло і готували препарат «роздавлена крапля». Для отримання первинного відбитку та фіксації препарату використовували плівку з нітроклітковини, яку для розм'якшення попередньо обробляли в ацетоні, після чого наносили на препарат «роздавлена крапля». Поверхню плівки підсушували протягом 3-4 годин до повного її затвердіння. Потім плівку відокремлювали від предметного скла і розміщували в установці вакуумного напилювання ВУП- 4 для нанесення шару вуглецю за стандартною методикою [158], після цього проводили обробку плівки ацетоном для розчинення нітроклітковини. Вуглецеву плівку, яка

залишалася, переносили в чашку Петрі з дистильованою водою де вона за рахунок поверхневого натягу ставала доступною для вилучення. Отриманий препарат досліджували в електронному мікроскопі.

2.3.10. Гістологічні методи дослідження сировини та готової продукції

Для гістологічних досліджень зразки ковбасних виробів розміром 10x5x4 мм та модельні фарші фіксували в 2,5 % глютаральдегіді на фосфатному буфері (рН – 7,4) і витримували їх за температури 4 °С протягом доби. Потім зразки протягом двох годин відмивали в фосфатному буфері (рН – 7,3) і занурювали в осмієвий фіксатор по G.M.Millonig [159, 160] для додаткової фіксації на дві години. Осмівані зразки відмивали від фіксатора в 0,1 М фосфатному буфері (рН – 7,3) протягом однієї години. Далі їх піддавали дегідратації в спиртових розчинах зростаючої міцності: 50 %, 70 %, 80 %, 90 % і абсолютному спирті по 10 хв. в кожному, потім в суміші спирт -ацетон (3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3 – по 15 хв.). Після промивання зразки обробляли за методикою Лафта [161], де заливочним середовищем слугував Епон – 812. Зрізи отримували на ультромікромомі УМТП – 7 методом прицільного мікротомування. Перед фарбуванням предметне скло зі зрізом витримували в термостаті при температурі 45..50°C для кращої його фіксації на поверхні предметного скла. В якості барвника використовували свіжовиготовлений 0,1 % розчин толуїдинового синього. Морфометричний аналіз проводили за допомогою оптичного мікроскопу “МБІ-15”.

2.3.11. Дослідження мікробіологічних показників розроблених продуктів

Визначення кількості мезофільних аеробних і факультативно-анаеробних мікроорганізмів проводили за ГОСТ 9958 - 81 [162]. Суть методу полягає в

здатності мезофільних аеробів і факультативних анаеробів рости на поживному середовищі м'ясопептонного агару при температурі ($30 \pm 0,5$ °C) протягом 72 годин з утворенням колоній, які спостерігаються при збільшенні 5^x .

Для визначення загальної кількості мікроорганізмів в 1 г продукту, підраховували кількість колоній і множили на ступінь розведення.

Визначення кількості бактерій групи кишкової палички проводили згідно ГОСТ 9958 - 81 [162]. Метод ґрунтується на здатності бактерій групи кишкової палички розщеплювати глюкозу і лактозу. При цьому в середовищах ХБП (хінозол бром крезол пурпурол), Хайфеца утворюються кислі продукти, які змінюють колір індикатора, а в середовищі Кеслера утворюється газ внаслідок розщеплення глюкози.

Наявність бактерій роду *Salmonella* в 25 г. продукту визначали згідно ГОСТу 9958 - 81 та ДСТУ EN 12824:2004 [162, 163]. Для визначення у м'ясопродуктах бактерій цього роду посів матеріалу проводили безпосередньо на диференціально-діагностичні поживні середовища (Ендо, Плоскірева та інші.) в чашки Петрі і паралельно на середовища збагачення (Мюллера, Кауфмана та інш.). На зазначених середовищах виростають прозорі колонії різні за розмірами 3 підозрілих на сальмонели колоній готували мазки, забарвлювали їх по Граму і визначали рухливість бактерій.

Визначення наявності сульфїтредукуючих клостридій проводили за ГОСТ 9958-81 [163, 164]. Метод заснований на посіві досліджуваного продукту або його розведень у залізосульфїтвмісні середовища, інкубуванні посівів при $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$ не більше 72 годин, підтвердженні належності мікроорганізмів до сульфїтредукуючих клостридій. Мікроорганізми груп *Staphylococcus aureus* в 1 г продукту визначали згідно ДСТУ ISO 6888-1-2003 [115].

2.3.12. Визначення пероксидного та кислотного числа жиру

Пероксидне число визначали згідно ДСТУ ISO 3960-2001 “Жири і олії тваринні і рослинні. Визначання пероксидного числа (ISO 3960:1998, IDT)” [166]. Кислотне число жиру визначали згідно ДСТУ ISO 660:2009 “Жири тваринні та рослинні й олії. Метод визначення кислотного числа та кислотності (ISO 660:1996, IDT)” [117].

2.3.13. Математично - статистичне оброблення експериментальних даних

Результати будь-яких вимірювань завжди містять деяку похибку. Тому результати проведених досліджень піддавали математичній обробці відповідно до рекомендацій, викладених у роботах [168..172], за формулами: середнє арифметичне значення показників хімічного складу дослідних зразків:

$$\bar{X} = \frac{\sum X}{N}, \quad (2.10)$$

де X – окремі значення показників;

N – загальна кількість проведених досліджень.

Дисперсію показників визначали за формулою:

$$S^2 = \frac{\sum (X - \bar{X})^2}{n - 1}, \quad (2.11)$$

де n – об’єм вибірки;

$n - 1$ – число ступенів свободи.

Стандартне відхилення величин показників визначали за формулою:

$$S = \sqrt{S^2}, \text{ стандартну похибку: } S_{\bar{X}} = \frac{S}{\sqrt{n}}.$$

Результати експериментів обробляли методом математичної статистики, враховуючи повторність дослідів, середнє арифметичне, значення досліджуваних показників, коефіцієнт апроксимації.

Відхилення визначали при числі вимірювань $n=3..5$ та ймовірності $p \geq 0,95$.

Також обробка експериментальних даних проводилася за допомогою комп'ютерної програми BIO1, BIO2.BAS розробленої на кафедрі технології м'яса і м'ясних продуктів НУХТ. Ця програма дозволяє визначити обмеження, які встановлюють фіксований рівень (мінімум або максимум) використання окремих інгредієнтів або їх комбінацій і пов'язанні ці обмеження не лише з видом та кількістю сировини, а й з впливом тих чи інших комбінацій на харчову та біологічну цінність готового продукту і його якісні показники. Обмеження на використання сировини мають такий загальний вигляд:

$$x_j^{\min} \leq x_j \leq x_j^{\max} \text{ або } \sum x_j \leq b_j \quad (2.12)$$

де $x_j^{\min}$ та $x_j^{\max}$ - мінімальна та максимальна кількість j -го компоненту, яка допускається для використання в рецептурі, кг;

b_j – максимальна кількість комбінацій з ($P \leq k$) інгредієнтів, кг.

Якщо врахувати обмеження на використання інгредієнтів, то недосягається основна ціль розрахунку – отримання продукту із заданим хімічним складом. Тому передбачаються обмеження по хімічному складу з урахуванням вимог до якості готового продукту. В якості заданих параметрів готового продукту приймають визначені мінімальні і максимальні значення вмісту води (W), жиру ($Ж$), загального (B) та повноцінного (B_n) білка. Тоді обмеження по хімічному складу готового продукту мають наступний вигляд:

$$GL(W^{\min} - W_{nom}) \leq \sum_{j=1}^k W_j X_j \leq GL(W^{\max} - W_{nom})$$

$$GL\mathcal{A}^{\min} \leq \sum_{j=1}^k \mathcal{A}_j X_j \leq GL\mathcal{A}^{\max}$$

$$GL\mathcal{A}'^{\min} \leq \sum_{j=1}^k \mathcal{A}'_j X_j \leq GL\mathcal{A}'^{\max}$$

$$GL\mathcal{A}'_i{}^{\min} \leq \sum_{j=1}^k \mathcal{A}'_{i\ j} X_j \leq GL\mathcal{A}'_i{}^{\max}$$

де G- маса партії продукту, кг;

$L = \frac{1}{1 - W_{\text{втр}}}$ – коефіцієнт, який враховує втрати маси при термічній обробці;

$W_{\text{втр}}$ – втрати маси при термічній обробці; %;

$W_j, \mathcal{J}_j, B_j, B_{jp}$ – вміст відповідно вологи, жиру, білку загального, повноцінного в j – му інгредієнті рецептури, %

РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

3.1. Дослідження оптимальних умов обробки рубця колагеназою

Опрацювання літературних джерел, дозволило комплексно проаналізувати вітчизняні та закордонні способи переробки всіх видів вторинної м'ясної сировини.

Задачею першого етапу експериментальних досліджень був вибір способу попередньої обробки рубця, який би забезпечив збільшення ступеня перетравлення і біодоступності його білків для зв'язування кальцію. З аналітичного огляду літератури стало відомо, що для обробки колагенвмісної сировини, зокрема рубця перспективними є біохімічні, фізико-хімічні та термічні методи обробки. Розпушення структури рубця переважно за рахунок розриву поперечних міжфібрилярних зв'язків можна досягнути шляхом ферментативного гідролізу[63].

Для ферментації рубця необхідно було обрати певний фермент і відповідні умови обробки. Для виконання поставленої задачі скористалися досвідом науковців НУХТ, які розробили спосіб оброблення колагенвмісної сировини (рубець, сичуг, жилка), що передбачає промивання, нарізання на шматки, технологічне витримування у водних розчинах харчових солей, що активізують здатність сировини до гідратації при гідротермічному обробленні протягом 0,5..1,5 год. Також вони обробляли м'ясні обрізки сировину ферментами, отриманими із нутроців краба (ФПК — активність 15 ПЕ) і лососевих риб (ФПЛ — активність 10 ПЕ). У попередньо подрібнену сировину вносили по 0,1 % ферментних препаратів. Ферментацію проводили протягом 10 год за температури 4 °С. Встановлено, що ферментативна дія препаратів ФПК і ФПЛ сприяє глибокому розвитку процесів, які підвищують властивість м'яса міцніше зв'язувати і утримувати вологу, що добре впливає на вихід готової продукції. Так, вологозв'язуюча здатність м'яса контрольного зразка становила

58,6 %, а м'яса, обробленого ФПК і ФПЛ, — відповідно 85,3 і 78,5 %. Аналіз структурно-механічних властивостей показав, що при збільшенні терміну ферментації (оптимальний 10 год) напруження зрізу у зразка, обробленого ФПЛ, зменшилося на 14 %, а обробленого ФПК — на 47 %, а робота різання відповідно на 24 і 57 %. Отримані дані щодо перетравлення білків *in vitro* засвідчують, що рівень перетравлення дослідних зразків, оброблених ферментами із гідробіонтів, вищий за показник для контрольних зразків. Атакованість білків м'яса дослідних зразків, оброблених ФПК, збільшується на 20 %, оброблених ФПЛ — на 7 %. На основі вище викладеного, на початку досліджень проводили обґрунтування режимних параметрів обробки рубця шляхом ферментативного гідролізу. Так як ферменти мають високу вартість, для досліджень було обрано наявний фермент – колагеназу виробництва ЗАТ «Біопрогрес» згідно ТУ 9158-002-11734126-94 (Росія). Аналіз ферментної активності інших ферментних препаратів та колагенази наведені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1

Біохімічна характеристика ферментних препаратів

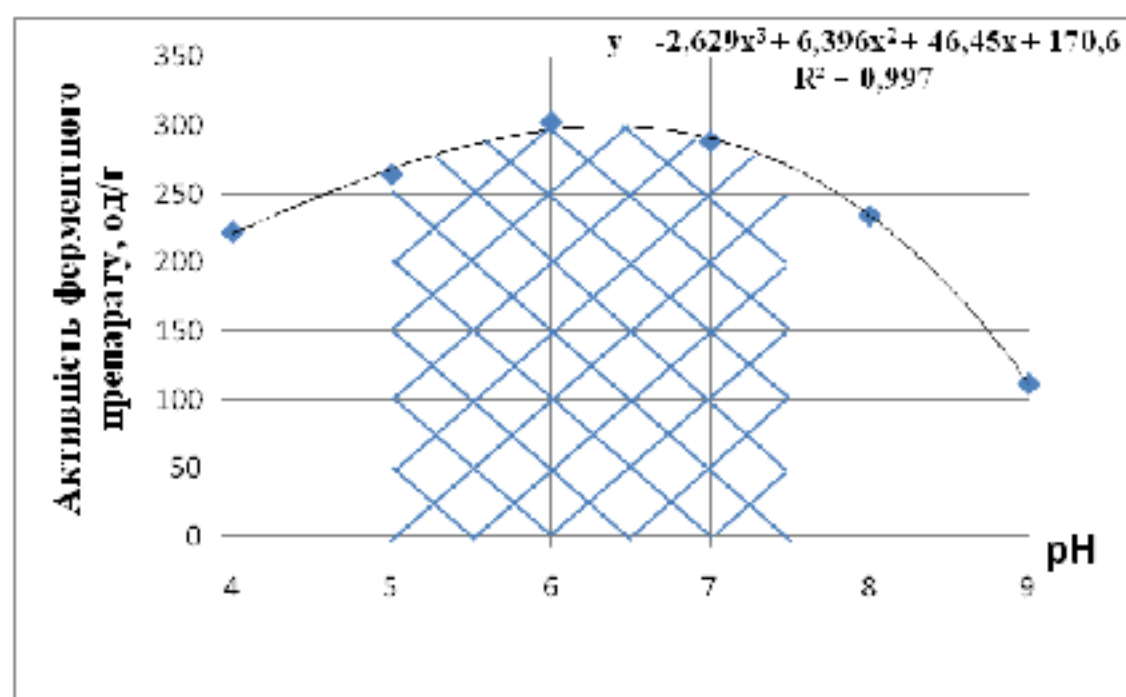
Ферментний препарат	Джерело	Активність	
		загальна протеолітична, од/г	колагеназна, од/мг
Протосубтилін Г10х	<i>Bacillus subtilis</i>	400	0,07
Протомегатерин Г20х	<i>Bacillus megaterium</i>	119	0,09
Пепсин	Слизова шлунка	30	0,01
Трипсин	Підшлункова залоза	240	0,01
Панкреатин	Підшлункова залоза	120	0,13
Колагеназа харчова	Гепатопанкреас камчатського краба	125	0,3
Папаїн	Динне дерево	150	0,15

Аналіз даних таблиці показав, що загальну активність у порівнянні з іншими ферментами колагеназа має не високу, але її колагеназна активність найвища. А так як рубець містить 61..65 % колагену для нас цей фермент є

оптимальним. У комплексі досліджень, спрямованих на вирішення питання про можливість та доцільність використання колагенази харчової в технології виробництва м'ясних виробів, в першу чергу необхідно вивчити вплив на активність ферменту таких технологічних параметрів, як рН і температура.

Попередніми дослідженнями встановлено, що активність колагенази харчової при протеолізі казеїнату натрію в умовах ферментації, за даних вимог ГОСТу 20264.2 для нейтральних протеїназ - це (рН 7,0, температура 30°C і тривалість 10 × 60 с), склала 288 од / г. Прийнятий у експерименті діапазон рН представляв інтерес, оскільки рН м'яса становить 5,6 ... 5,8, а рубця - 4,8 ... 6,2,

У модельних експериментах з використанням в якості субстрату казеїнату натрію було визначено оптимальні режими дії ферменту - рН середовища в діапазоні 5,0 9,0 при постійній температурі 30°C і тривалості протеолізу 10 × 60 с, як рекомендовано. Оскільки рН рубця становить 4,8 ... 6,2, при визначенні оптимальних умов у наших дослідженнях рН було зміщено в кислу сторону у порівнянні з оптимумом дії, зазначеним у стандарті. Результати досліджень наведені на рис.3.1.



*Рис. 3.1 – Вплив значень рН середовища при (t=30°C, τ=10х60с).
на протеолітичну активність колагенази*

Як видно, з рисунку 3.1. у колагенази харчової максимум активності знаходиться в діапазоні рН 5,0...7,5, а при зміщенні рН в слабо кислу зону препарат зберігає 72...90% максимального значення своєї протеолітичної активності. Звідси випливає, що при використанні препарату для ферментації рудця слабо кислі умови середовища не повинні суттєво впливати на активність колагенази [66,67,68].

Залежність протеолітичної активності колагенази харчової від тривалості процесу при різних значеннях температури середовища визначали в інтервалі 0...90°C при рН 7,0 протягом 10х60 с. Отримані дані представлені на рис. 3.2.

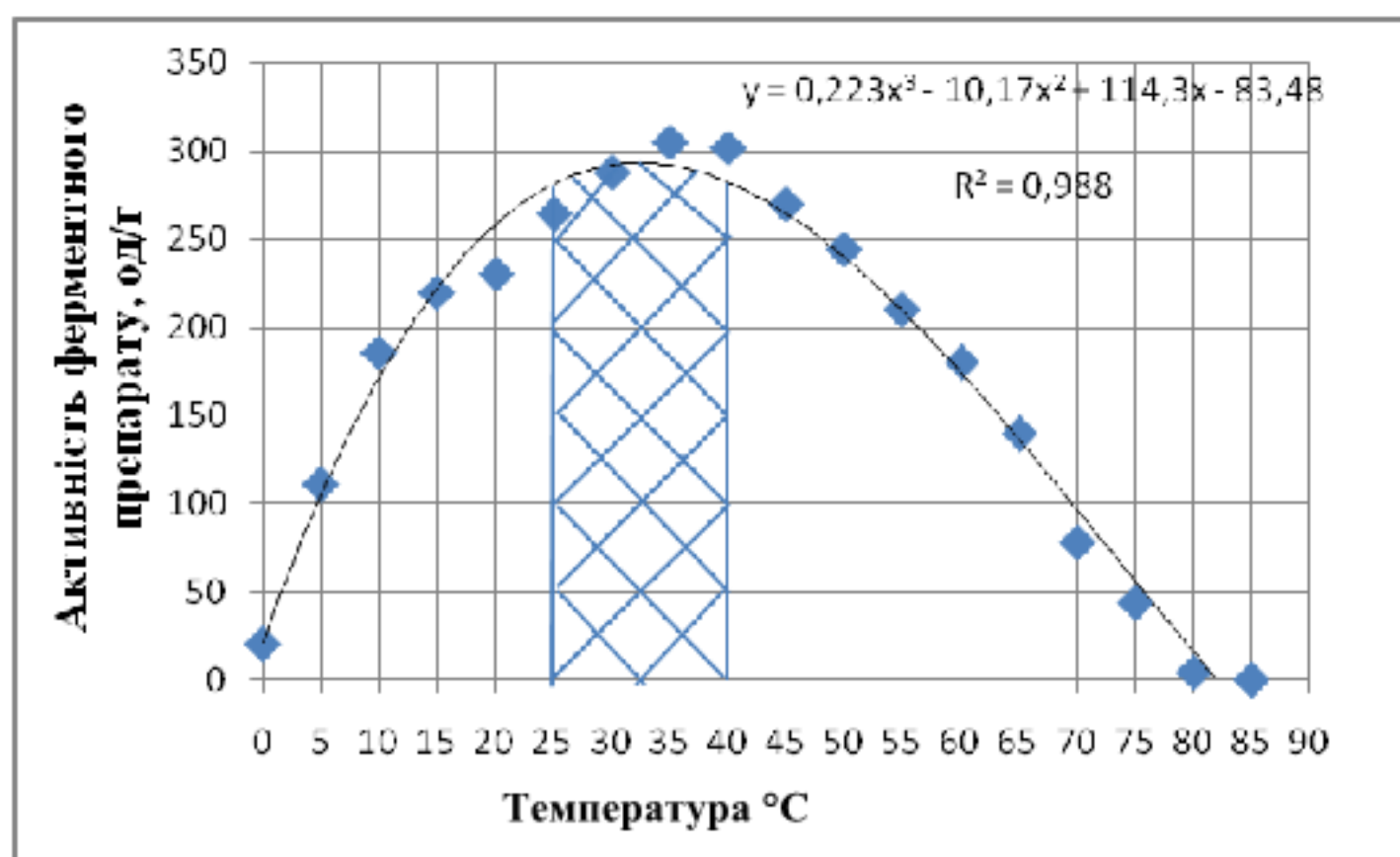


Рис.3.2 – Вплив температури середовища при (рН 7,0, $\tau=10 \times 60$ с) на протеолітичної активності колагенази харчової

Прийнятий у експерименті температурний інтервал відповідав умовам технологічного процесу виробництва і, отже, дозволяв прогнозувати інтенсивність ферментативного протеолізу білку в конкретній технології.

Підвищення температури середовища до 35°C призводить до збільшення активності ферментного препарату. Подальше підвищення температури вище 45°C викликає часткову інактивацію ферментного препарату; чим вище температура і більше тривалість теплового впливу, тим інтенсивніше інактивується ферментний препарат.

Відомо, що протеолітичні ферментні препарати каталізують реакцію розщеплення білкових молекул за участю води. Однак, введення великої кількості води до рубця ВРХ призведе до підвищення витрат при його висушуванні, або якщо це буде паста до збільшення вологості кінцевого продукту і відповідно зменшення терміну зберігання. Визначення мінімального співвідношення вод :рубець, що забезпечує ефективне проведення протеолізу, проводили за інтенсивністю накопичення амінного азоту у водорозчинній фракції гідролізатів рубця ВРХ при різних значеннях гідромодуля. Результати досліджень наведені на рис. 3.3.

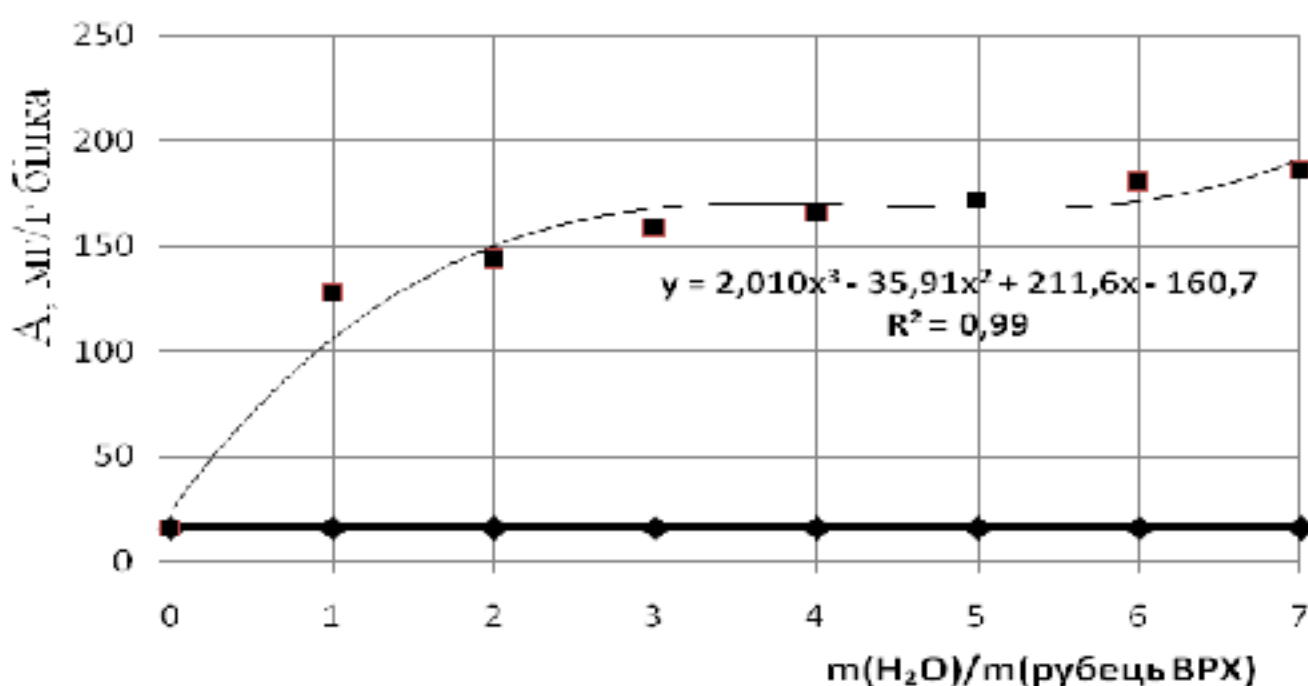


Рис. 3.3 – Вміст водорозчинних продуктів гідролізу шкіри в залежності від гідромодуля: ■ – ферментативний протеоліз; ▲ – витримка у воді без ферментації (контроль).

Згідно з отриманими експериментальними даними, для ефективного протеолізу рубця достатній гідромодуль «вода: рубець» - 1:1.

Отже, для ефективного протеолізу шкіри достатній гідромодуль - 1:1. Подальше зростання вмісту води в середовищі не призводить до істотного збільшення ступеня протеолізу.

Для забезпечення мікробіологічної безпеки і інактивації залишку ферменту суміш нагрівали до $(85 \pm 1) ^\circ\text{C}$ і витримували протягом (10 хв.). З урахуванням даних про температуру інактивації ферментів (вище 82°C), вище вказані параметри нагрівання забезпечать повну інактивацію колагенази.

Ферментна обробка призводить до деструктивних змін сировини, збільшення кількості гідрофільних центрів, збільшення функціональних груп внаслідок розриву поліпептидних ланцюгів, які в подальшому будуть більш доступні для реакцій в тому числі з кальцієм.

Однак, нашою метою не було отримання повного гідролізату білкових молекул до амінокислот, ми намагалися досягнути лише часткового гідролізу, щоб мати вільні функціональні групи для зв'язування кальцію.

Необхідно було показати динаміку утворення вільних функціональних груп рубця для збільшення реакційної здатності його білків та амінокислот.

Під час досліджень обробку проводили 0,05% розчином ферменту у співвідношенні 2:1 до маси сировини (рекомендації Толстобокова О.М.) при температурних режимах: 2°C (холодна камера), 12°C (на м'ясопереробних підприємствах в цехах), 20°C (кімнатна температура) та 37° та 50°C (термостат) на протязі 5 годин. За ступенем протеолізу білків спостерігали шляхом визначення кількості амінного азоту в зразках.

Протеоліз білків колагенвмісної сировини спостерігали при всіх режимах, про що говорить накопичення амінного азоту [83]. Найбільша швидкість протеолізу білків спостерігається протягом першої години, що видно по куту нахилу кривих (рис. 3.4.), після другої години обробки вона знижується. Так, за

по відношенню до другої – 8 мг%. Найбільша кількість амінного азоту спостерігалася при 37°C у кожному періоді, мінімальна – при 2°C. Так, через 2 години ферментації кількість амінного азоту в зразках, що оброблені при температурі 37°C збільшилося в 5,8 разів, при 12°C – в 4,5 раза, при 2°C – в 3 рази, в подальшому швидкість розпаду білків до пептидів і амінокислот поступово зменшувалася. Кількість амінного азоту в нативному зразку становила 20 мг%.

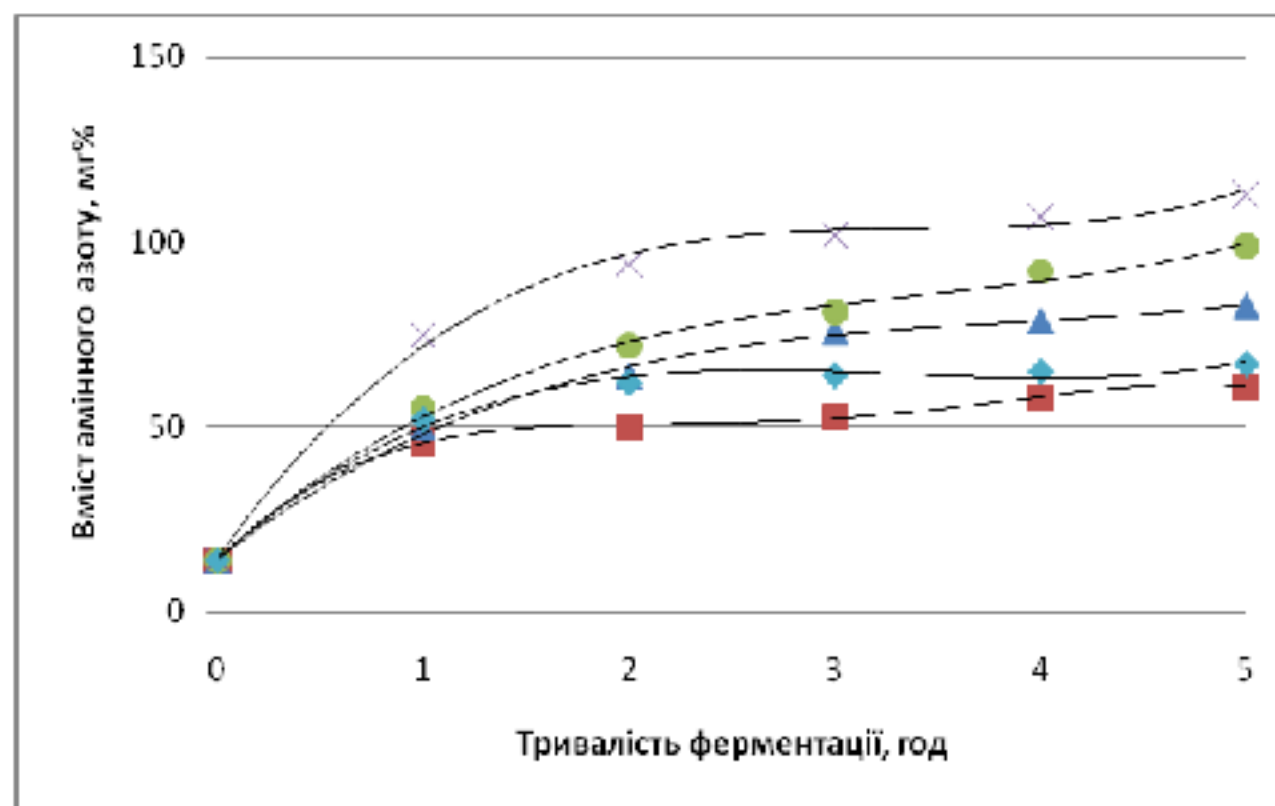


Рис. 3.4 - Динаміка накопичення амінного азоту при обробці рубця в залежності від температури середовища: ■ – обробка при 2°C; ▲ – обробка при 12°C; ● – обробка при 20°C; x – обробка при 37°C; ◇ – обробка при 50°C; концентрації ферменту 0,05% розчин

Таким чином, найбільш ефективною температурою ферментації є 37°C. В умовах промислового виробництва підтримка температури 37°C веде за собою додаткові затрати на обладнання та енергію, що є небажаним при розробці нових технологій. Також данна температура створює оптимальні умови для розвитку мікроорганізмів. Тому зручнішою для промислової переробки є температура 12°C, а для закладів рестораних господарств можна використовувати температуру 37°C. Для подальших досліджень використовували температуру 12°C, адже вона постійно підтримується на м'ясопереробних підприємствах у виробничих цехах,

але при цьому збільшили концентрацію ферменту до 0,1% . Результати досліджень наведені на рис. 3.5.

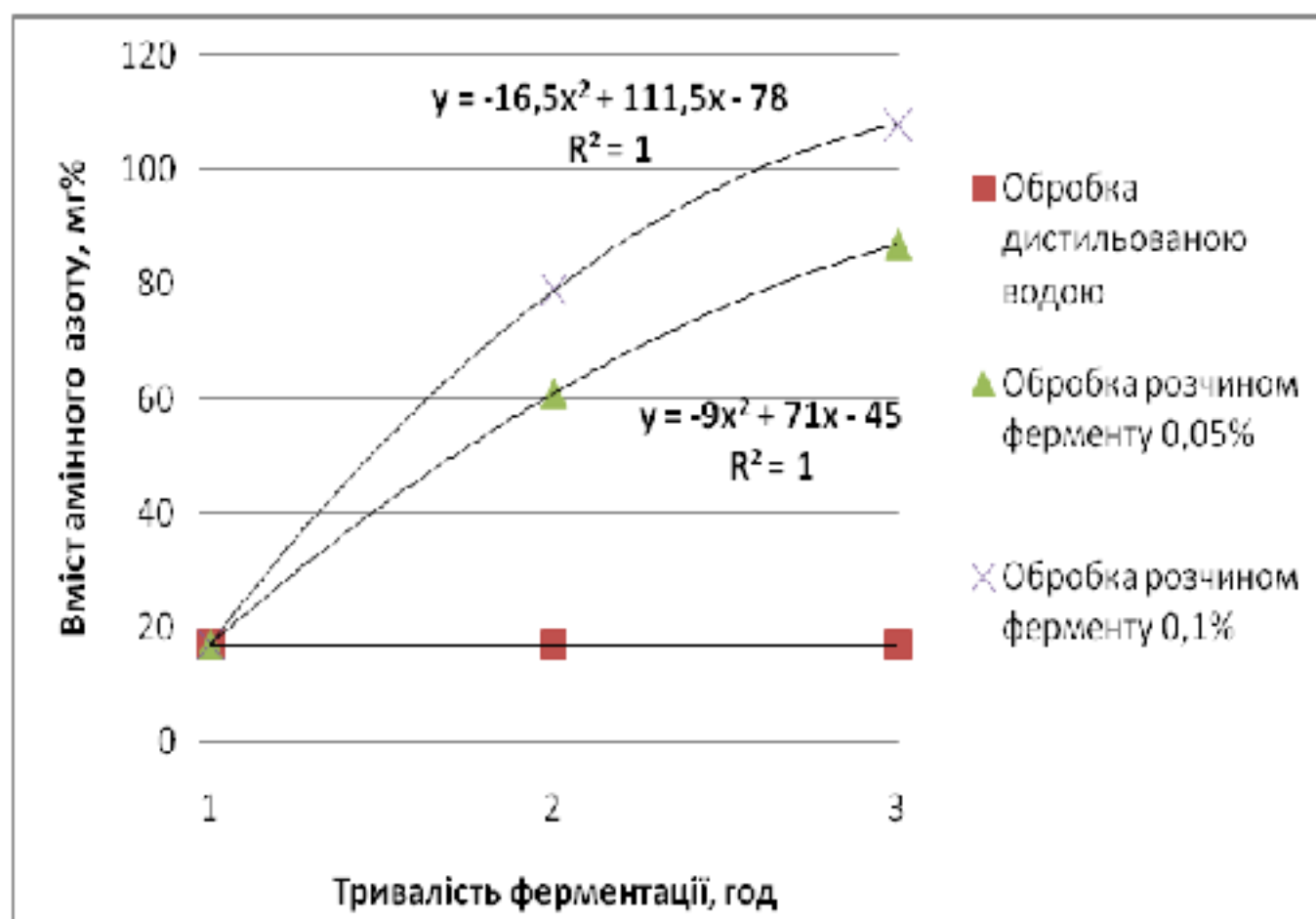


Рис. 3.5 – Зміна кількості амінного азоту при різній концентрації ферментного препарату

Паралельно слідкували за динамікою змін вмісту водорозчинного білку при обробці розчином колагенази в кількості 0,05 та 0,1% до маси сировини. Кількість водорозчинного білку нативної форми рубця складає - 0.6%. Результати дослідження представлені в таблиці 3.2 та на графіку 3.6.

Аналіз отриманих даних показав, що існує пряма кореляційна залежність із аміним азотом, тобто паралельно йдуть процеси накопичення розчинних фракцій і накопичення амінного азоту

Зміна вмісту розчинного білку при дії колагенази харчової

Тривалість ферментації, год	Водорозчинний білок, %	
	концентрація фермента 0,05% до маси сировини	концентрація фермента 0,1% до маси сировини
1	1,14±0,03	1,72±0,07
2	1,3±0,01	2,04±0,02
3	1,38±0,01	2,17±0,05
4	1,4±0,07	2,26±0,04
5	1,41±0,09	2,3±0,02
6	1,41±0,05	2,32±0,03

Як і слід було очікувати, при обробці 0,1% розчином ферменту кількість розчинного білку вища, причому найбільше зростання водорозчинного білку теж спостерігається протягом першої години.

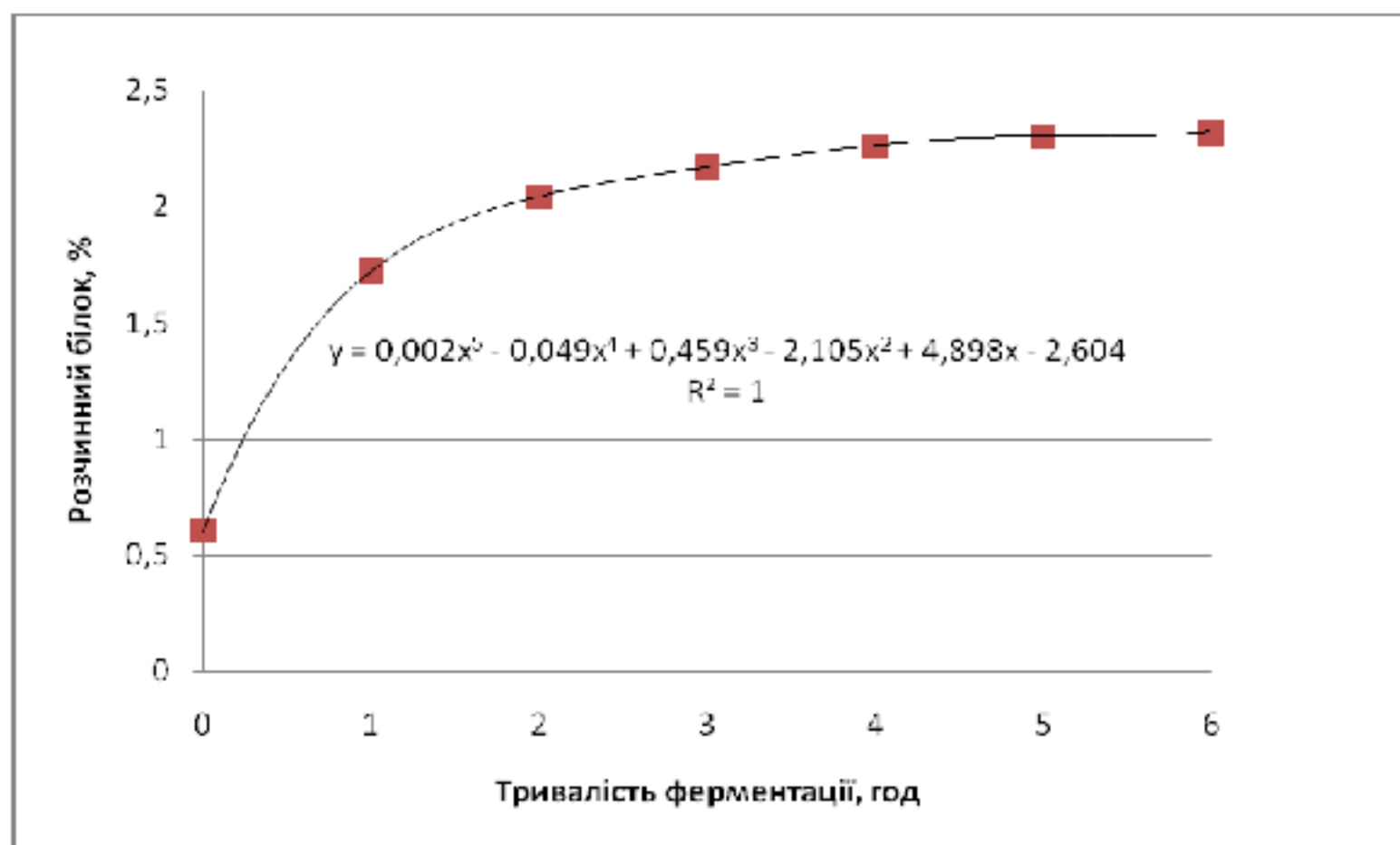


Рис. 3.6 – Динаміка накопичення розчинного білку при обробці розчином ферментного препарату 0,1% до маси сировини

Починаючи з другої години ферментації, швидкість утворення водорозчинного білку зменшується і сповільнюється на 4 годину ферментації. Дослідження показали можливість вибору ефективного режиму обробки рубця при температурі 12°C шляхом зміни концентрації ферменту.

Таким чином, в результаті ферментації можливе утворення не лише амінокислот, але і накопичення фракцій розчинних білків. Тому ми припускаємо, що зв'язування кальцію можливе амінокислотами, розчинною фракцією білків.

Для знаходження математичної моделі процесу ферментативного протеолізу та з метою визначення його раціональних режимів (тривалості, температури та рН-середовища) використовували метод повного факторного експерименту. Параметром оптимізації був обраний показник вмісту амінного азоту в гідролізаті рубця. Визначено область раціональних значень досліджених показників (рис. 3.7 та рис. 3.8). У рамках двохфакторної моделі експерименту, вміст амінного азоту в гідролізатах залежно від температури і тривалості та рН-середовища розраховували за рівняннями:

$$s(x,y):= 8,730143 + 0,012879x - 0,278554y + 0,000179xy - 0,000002xy^2 + 0,000002x^2y - 0,000595x^2 + 0,002994y^2 + 0,000004x^3 - 0,000011y^3$$

$$s(z,y):= 11,469071 + 0,043638z - 0,492027y + 0,000955zy - 0,000004zy^2 - 0,000004z^2y - 0,001107z^2 + 0,007593y^2 + 0,000007z^3 - 0,000035y^3$$

де S - вміст водорозчинних продуктів гідролізу, мг / г білка;

x - тривалість ферментативного протеолізу, с;

y - температура ферментативного протеолізу, °C;

z – рН середовища.

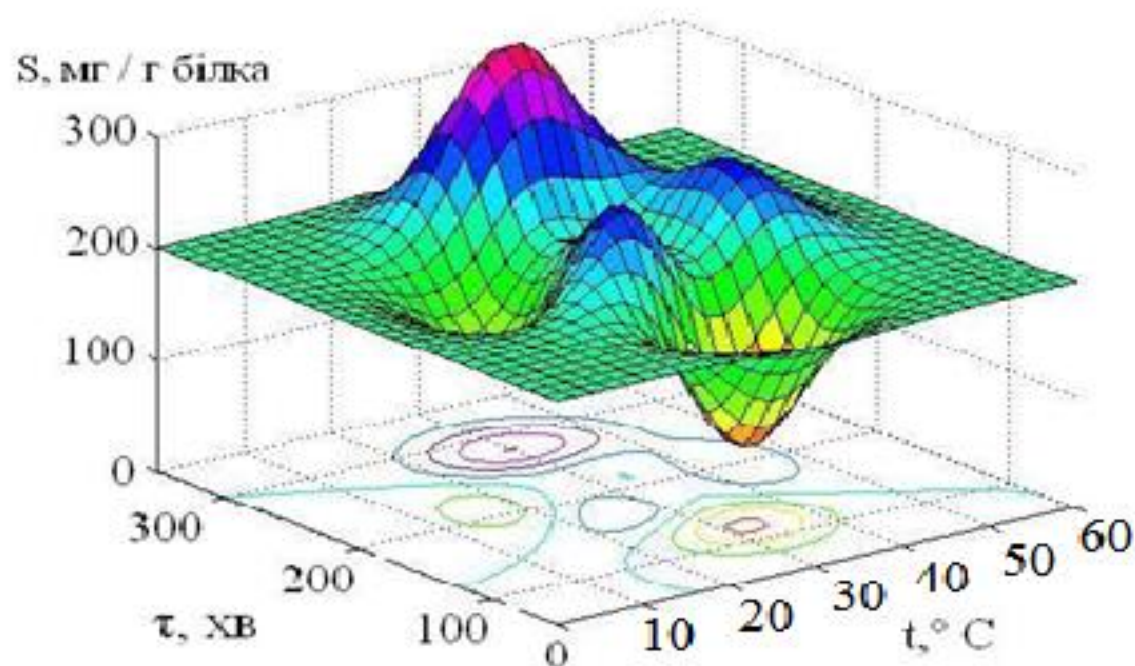


Рис. 3.7. – Кількість амінного азоту при різних значеннях тривалості і температури протеолізу рубця.

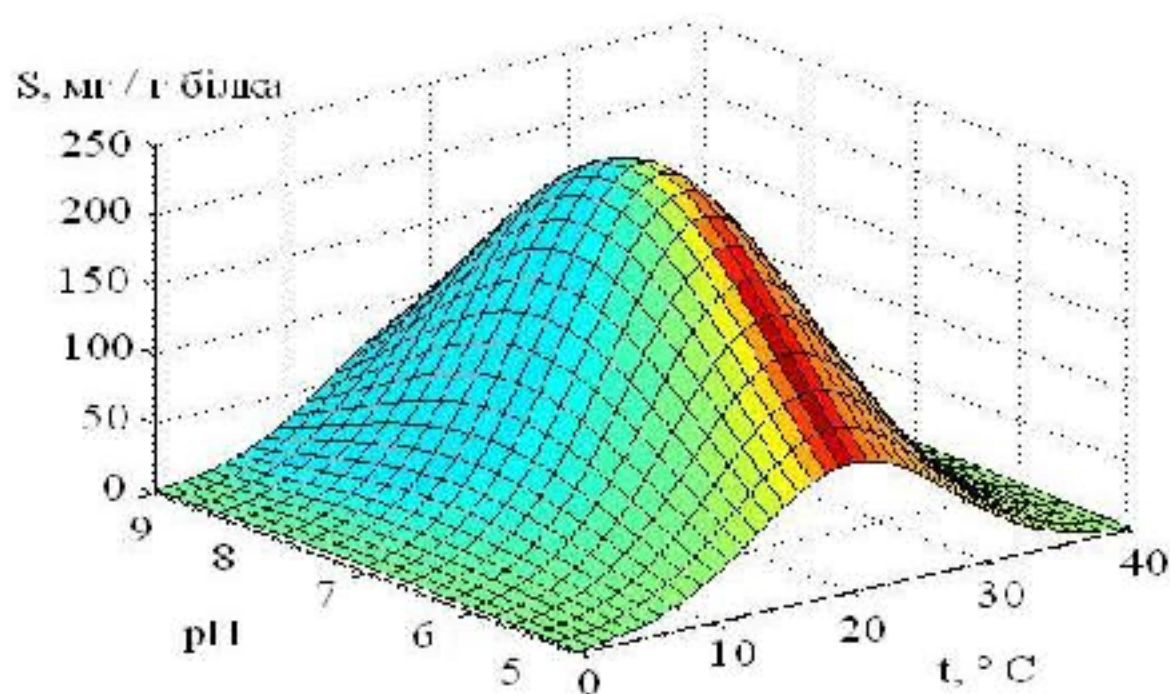


Рис. 3.8. – Кількість амінного азоту при різних значеннях рН і температури при протеолізі рубця

Отже проведені дослідження дозволили обрати оптимальні параметри ферментативного протеолізу - гідромодуль (1:1), концентрація 0,1% колагенази до маси сировини, температура середовища 12°C, тривалість ферментативного протеолізу 3 год.

3.2. Визначення технологічних параметрів кальцинування рубця

Метою другого етапу експериментальних досліджень був вибір необхідної концентрації та тривалості обробки рубця лактатом кальцію. Але спершу необхідно було визначити ступінь перетравлення білка ферментованого рубця. У порівнянні з нативним. Перетравлюваність білків *in vitro* визначали за методом Покровського і Ертанова - у створеному модельному середовищі близькому до середовища шлунково-кишкового тракту, а саме: 0,5 % - ний розчин соляної кислоти (рН 0,9...1,5) і ферменту пепсину і гастриксину концентрацією 1...4 мг/мл, витримували протягом 4...6 годин, а потім 3...4 години обробляли розчином ($NaHCO_3$). Дослідження проводили в термостаті при температурі 37 °С. Результати наведені в таблиці 3.3

Таблиця 3.3

Перетравлюваність білків рубця

Тривалість обробки колагеназою	Маса білка в наважці, мг	Кількість продуктів гідролізу, %		Загальна кількість продуктів гідролізу, %
		пепсиноліз	трипсиноліз	
Сирий рубець	100	7,51	5,0	12,51
1 година обробки	100	28,2	18,04	46,24
2 години обробки	100	33,9	24,1	58,00
3 години обробки	100	34,55	25,7	60,25

Дослідження перетравлюваності рубця у системі *in vitro* свідчить про те, що ступінь ферментативного гідролізу білків залежить від умов оброблення. Ферментація протягом 3 годин підвищує ступінь перетравлювання білків до 60,25 %, тоді як для нативного зразка (нагрітий неферментований) цей показник склав 12,51%. Отже ферментація є важливим етапом при підготовці рубця як матрикса для зв'язування кальцію. На ефективність ферментації впливає і площа поверхні

сировини, тому ферментації піддавався попередньо промитий і подрібнений на шматки 6х6 мм рубець.

Для того, щоб кальцій був у біодоступній формі на наступному етапі досліджень проводили кальцинування ферментованого рубця розчином лактату кальцію. Через кожні дві години визначали розчинність мінеральної частини за зміною маси осаду. Наявність кальцію в іонній формі визначали за результатами взаємодії даного розчину з оксалатом амонію. Утилізовану кількість кальцію враховували по різниці між початковою та залишковою кількістю в неперетравленій частині наважки після 24 годин перетравлювання пепсином, трипсином та панкреатином. Паралельно вимірювали кількість іонів кальцію кальцій-селективним електродом. Результати наведено на рис. 3.9.

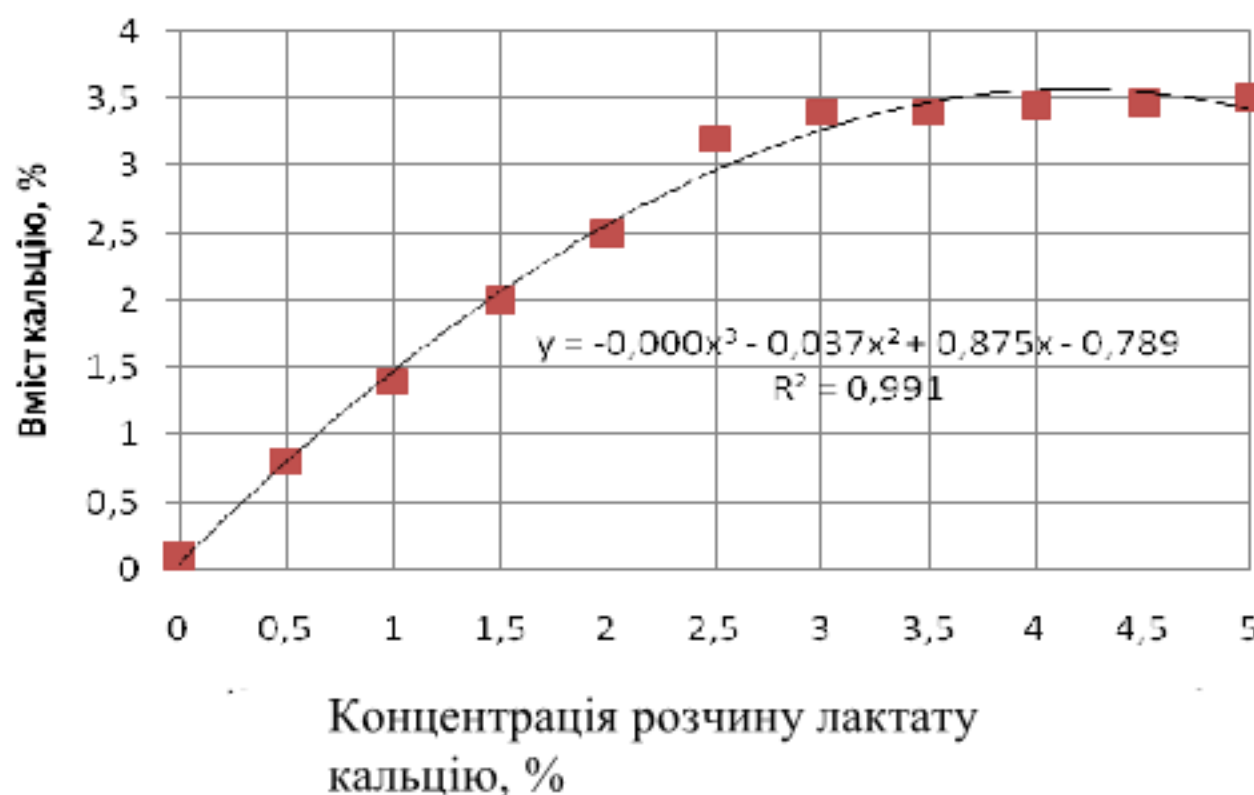


Рис. 3.9. – Вплив концентрації розчину лактату кальцію на ступінь зв'язування кальцію рубцем ВРХ

Встановлено, що з підвищенням концентрації розчину лактату кальцію вміст зв'язаного кальцію білками рубця ВРХ збільшується і стабілізується при обробці 3% розчином лактату кальцію (рис. 3.9). Настає порог насичення, при подальшому збільшенні концентрації лактату кальцію ступінь зв'язування іонів

кальцію суттєво не змінюється. Отже оптимальною концентрацією лактату кальцію є 3%-ний розчин, що узгоджується з літературними даними.

Досліджували також тривалість кальціювання, адже при визначенні концентрації розчину вимірювання проводилися кожні 2 години. А можливо максимальне зв'язування іонів кальцію настає раніше. Результати наведено на рис.3.10.

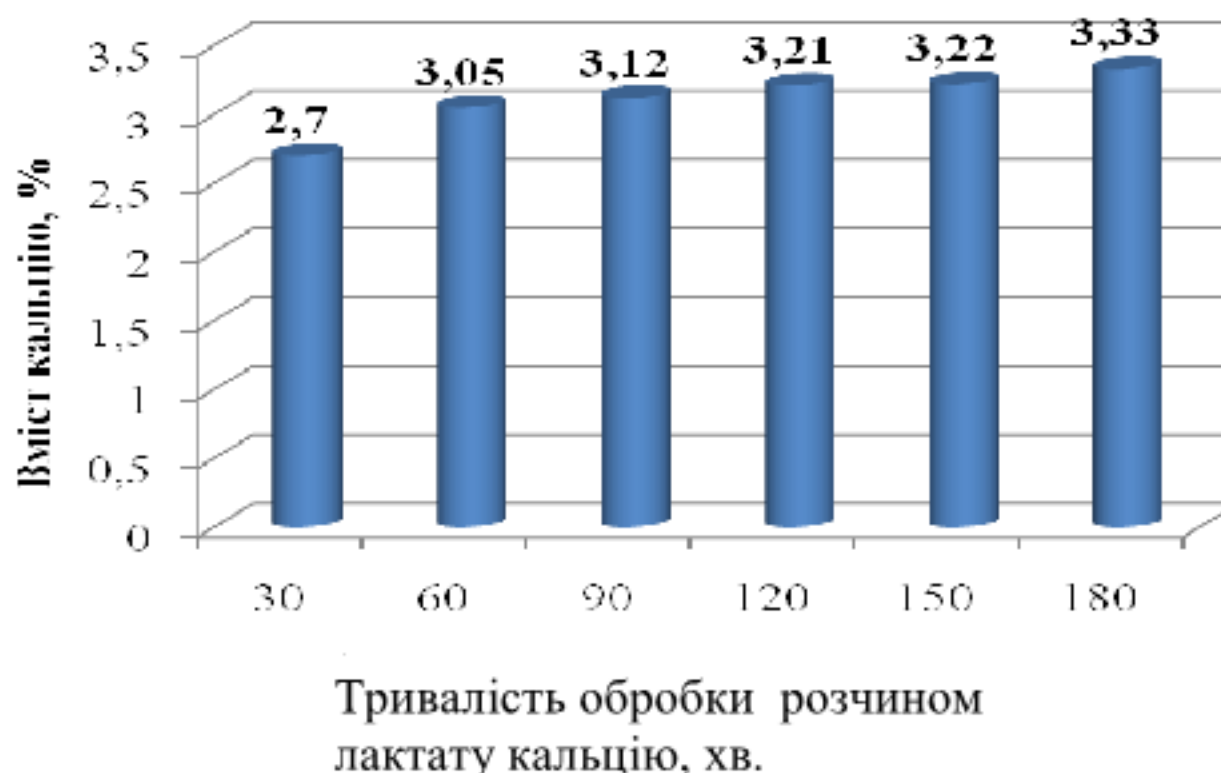


Рис. 3.10. - Вплив тривалості обробки рубця лактатом кальцію на ступінь зв'язування іонів кальцію

З рисунка видно, що при збільшенні тривалості кальцинування збільшується і кількість зв'язаного кальцію, але так як це наростання незначне після 60 хвилин кальцинування, то ми обмежились тривалістю в 60 хвилин. Таким чином, оптимальними параметрами кальціювання були: тривалість обробки ферментом 3 годин, при цьому останню годину протеолізу суміщено з кальцинуванням, концентрація лактату кальцію - 3%-ний розчин, гідромодуль - (1:1), концентрація ферменту - 0,1% - ний розчин колагенази, температура середовища 12°C.

3.3 Дослідження хімічного складу та термінів зберігання добавки на основі рубця та лактату кальцію

Для подальшого використання пасти з кальцинованого рубця в технології варених ковбас необхідно було дослідити її хімічний склад. Хімічний склад наведено в (табл.3.4.). Вміст білка - 15,8-16,1%, мінеральних речовин - 1,81%, жиру - 0,4%, вологи – 81,99 %.

Таблиця 3.4.

Хімічний склад білково- мінеральної добавки

Назва показника	Вміст у білково- мінеральній добавці	
	W=82±1%	W=12±0,3%
Білок	15,8±0,3	75,1±1,2
Жир	0,4±0,2	2,4±0,1
Волога	81,99±0,7	12,1±0,1
Зола, в тому числі:	1,81±0,02	10,4±0,04
Кальцій	1,14±0,3	6,63±0,3
Фосфор	0,11±0,2	0,63±0,2
Магній	0,25±0,3	1,38±0,5
Співвідношення Ca:P:Mg	10,4:1:2,2	10,4:1:2,2

Аналіз даних таблиці 3.4. показав, що добавка містить достатню кількість білка 15, 8% і відповідно у сухому вигляді 75,1%, зовсім незначну кількість жиру і 1,14..6,64 %. Кальцію в добавці майже в 10,5 разів більше ніж фосфору. Таку тенденцію можна пояснити тим, що у рубці міститься зовсім мало фосфору порівняно з м'ясною сировиною, а лактат кальцію збагатив його органічним кальцієм.

Обробка рубця колагеназою харчовою та кальцинування призводить і до значного збільшення граничної напруги зсуву - з 578,6 Па в контролі, тобто подрібненому рубці без ферментативної обробки, до 1388,64 Па в готовій добавці; в'язкості - з 202,5 Па·с до 900 Па·с і ефективної в'язкості - з 564,7 Па·с до 3731,2 Па·с, що свідчить про значне ущільнення структури.

На наступному етапі ми визначали токсикологічні показники безпеки. Адже рубець є частиною шлунку ВРХ і разом з їжею до нього можуть надходити і всмоктуватися шкідливі речовини. Дослідження проводили у пастоподібній добавці. Результати наведені у таблиці 3.5.

Таблиця 3.5

Токсикологічні показники безпечності добавки

Показники	Вміст токсичних елементів в пастоподібній добавці мг/кг	Допустимий рівень, мг/кг згідно МБВ на СН №5061 не більше
Свинець	0,97±0,04	2,0
Кадмій	0,014±0,0007	0,03
Миш'як	0,35±0,01	1,0
Ртуть	0,025±0,001	0,05
Мідь	6,5±0,2	15,0
Цинк	64,0	100,0

Дослідження токсикологічних показників якості показали, що вміст токсичних елементів у розробленій добавці не перевищує допустимі норми, встановлені МБВ на СН № 5061. Важливим фактором при зберіганні пасти є мікробіологічне псування, гідролітичний розпад та окислювальне псування.

Мікробіологічні показники оцінювали за кількістю мезофільних аеробних та факультативно анаеробних мікроорганізмів (МАФАМ), бактерій групи кишкової палички (БГКП), мезофільних сульфитредукуючих клостридій та патогенних мікроорганізмів. Дослідження проводили після 6 місяців зберігання у сухому стані та через 48 годин добавку у вигляді пасти в охолодженому стані. Результати досліджень наведено в таблиці 3.6.

Таблиця 3.6

Мікробіологічні показники білково – мінеральної добавки

Назва показника	Результати досліджень		Вимоги за МБВ 5061
	Зберігання у вигляді пасти $\tau=48$ год., $t=0..4^{\circ}\text{C}$	Зберігання у сухому вигляді $\tau=6$ міс, $t=18^{\circ}\text{C}$	
Кількість МАФАМ, КУО/г	$3,98 \times 10^3$	$2,9 \times 10^3$	$5,0 \times 10^4$
Патогенні мікроорганізми, в	Не виявлено	Не виявлено	Не дозволено

т.ч. бактерії роду <i>Salmonella</i> , в 25г.			
Бактерії групи кишкових паличок (БГКП), у 1 г продукту	Не виявлено	Не виявлено	Не дозволено
Сульфітредукуючі клостридії	Не виявлено	Не виявлено	Не дозволено

Як видно з таблиці 3.6. в обох зразках загальна кількість мезофільних аеробних і факультативно-анаеробних мікроорганізмів не перевищувала $5,0 \times 10^4$. Бактерій групи кишкової палички (коліформи), патогенних мікроорганізмів, бактерій роду *Salmonella*, сульфітредукуючих клостридій в 0,01 г. продукту не виявлено.

3.4. Розробка технологічної схеми виробництва білково - мінеральної добавки

На основі проведених досліджень розроблено технологічну схему виробництва білково-мінеральної добавки з використанням ферментованого рубця та лактату кальцію. Розроблена технологічна схема повинна забезпечувати високу якість готового напівфабрикату, економічність виробництва з максимальною автоматизацією та механізацією виробничих процесів. Проведені аналітичні і експериментальні дослідження по визначенню складу і властивостей добавки, дозволили розробити технологію виготовлення добавки, яка є дешевим джерелом органічного кальцію.

Технологія отримання добавки включає такі основні операції: приймання сировини (рубця), промивання, подрібнення на вовчку до розмірів 3...6 мм, перемішування в мішалці до рівномірного розподілу компонентів, кількість фермента до маси сировини $2:1 \text{ m(H}_2\text{O):m(рубець ВРХ)=1:1}$, ферментування колагеназою конц. 0,1 %- ний розчин $\tau=180 \text{ хв}$; $t=12^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 7$ з подальшим кальціюванням лактатом кальцію протягом години, термічну інактивацію ферменту. Якщо добавка буде використовуватися у вигляді пасти передбачається подальше тонке подрібнення до пастоподібної консистенції,

фасування, зберігання в охолодженому стані. Для тривалого зберігання добавку після інактивації висушують, охолоджують, порібнюють, фасують і зберігають. Висушена добавка може зберігатися до 6 місяців за $t = (18 \pm 1)^\circ\text{C}$, $w < 75\%$, так як вміст води в ній не повинен перевищувати 12 %. У вигляді пасти добавка зберігається до 48 годин, бо має вміст води до 82 %. Особливістю виготовлення добавки є поєднання процесу ферментації з кальціюванням, тобто дві години рубець знаходиться лише у розчині з ферментом, а на останню третю додається відповідна кількість лактату кальцію. Загальна технологічна схема виробництва білково – мінеральної добавки наведена на рис. 3.11.

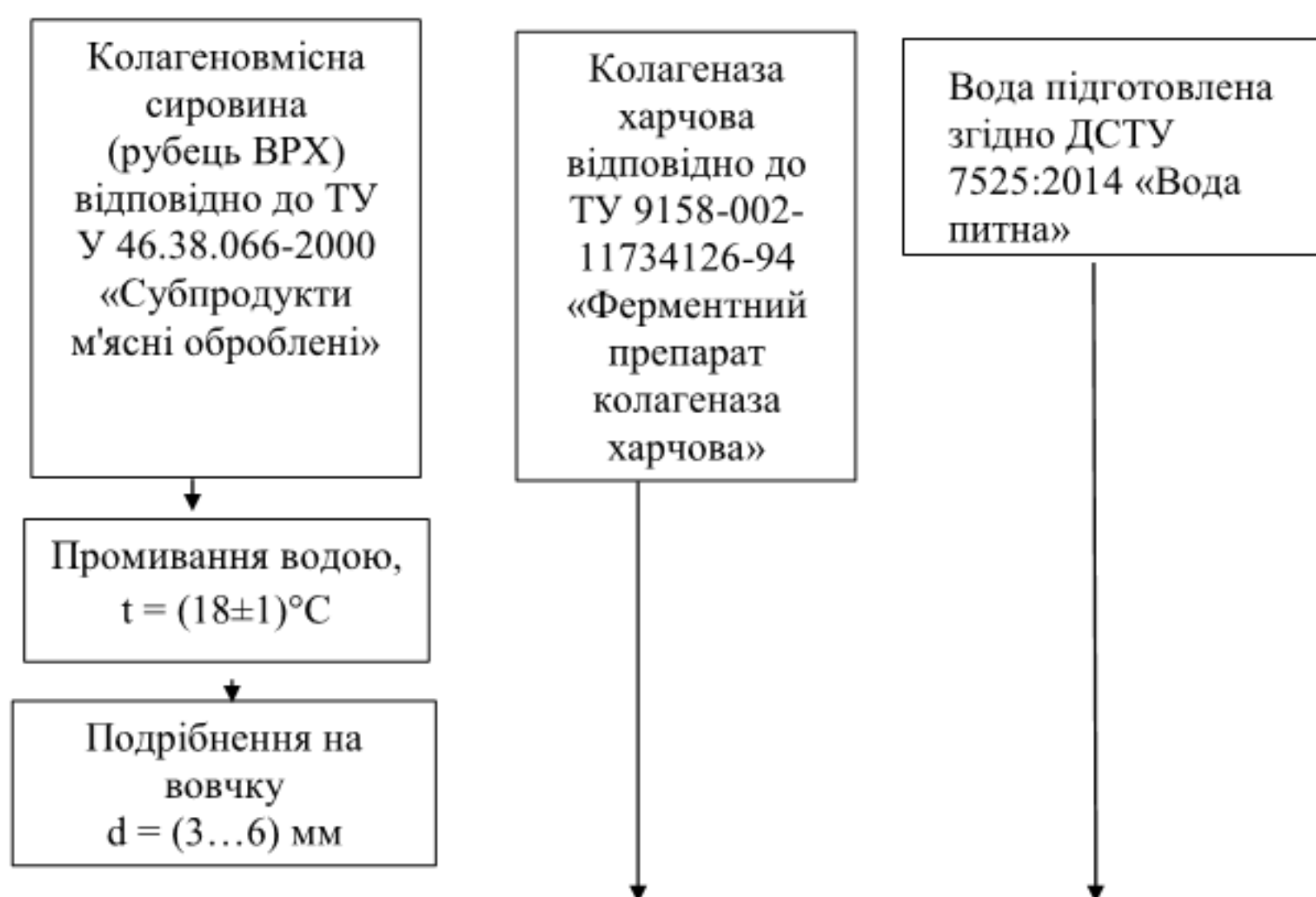




Рис. 3.11.- Технологічна схема виробництва білково-мінеральної добавки

3.5. Підбір рецептур варених ковбасних виробів з органічним кальцієм

В останні роки набуло актуальності створення м'ясопродуктів на основі поєднання основної і вторинної м'ясної сировини. Сучасні харчові технології дають змогу моделювати і проектувати технологічні процеси та споживчі властивості готової продукції. Складність створення нових видів харчових продуктів полягає у тому, що їх компоненти з різними хімічними властивостями повинні зберігати звичні для споживача якісні показники готового продукту. Досягти цього можна завдяки підходу до харчової продукції як до багатокomпонентної дисперсної системи, враховуючи її хімічний склад, біологічну цінність та структурну поєднаність компонентів [38, 43,81].

При введенні у ковбасні вироби нових добавок необхідно враховувати їх взаємодію з іншими рецептурними складовими, щоб отримати готовий продукт

з притаманними йому властивостями. Враховуючи те, що розроблена добавка на основі рубця має високий вміст мінеральних речовин (1,8...10,4%), тоді як м'ясна сировина (0,1...0,2 %). Доцільним було визначення оптимальної кількості добавки в рецептурі варених ковбас та співвідношення основних рецептурних компонентів : яловичини, свинини, сухого молока, спецій – яке б дозволило отримати продукт з груповими ознаки варених ковбасних виробів.

Завданням досліджень було отримання оптимальних рецептур варених ковбас, збагачених органічним кальцієм. Для досягнення поставленої мети вивчали можливість використання білково – мінеральної добавки в технології варених ковбас. При виготовленні модельних ковбасних виробів за контроль була обрана варена ковбаса «Столова» 1 сорту згідно ДСТУ 4436:2005, рецептуру якої наведено в таблиці 3.7.

Таблиця 3.7

Рецептура ковбаси вареної 1 сорту « Столова» згідно ДСТУ 4436:2005

Основна сировина, кг на 100 кг сировини	
Яловичина знежилована I сорту	49
Свинина знежилована напівжирна	50
Молоко сухе	1
Всього	100
Кількість води (льоду), % до маси несоленої сировини	20
Прянощі та матеріали, г на 100 кг несоленої сировини	
Сіль кухонна харчова	2500
Нітрит натрію	5,5
Перець чорний	50
Перець духмяний	50
Цукор пісок	100
Часник	100

Всього	300
Вихід готового продукту % до маси несолоної сировини	114

В рецептурах модельних ковбасних виробів здійснювали заміну яловичини I сорту на білково – мінеральну добавку в кількості 5...20 %.

Ковбасні фарші готували наступним чином: подрібнену на вовчку з діаметром отворів у вихідній решітці 2 мм знежиловану яловичину I сорту та свинину знежиловану напівжирну солили сухим способом. Соління тривало 12 годин при температурі 2..4° С. Сіль кухонну харчову додавали в кількості 2,5 % до маси сировини, що відповідає концентрації, необхідній для розчинення білків актоміозинової фракції, в результаті чого вони переходять в розчин [42,43]. При солінні змінювався фізико-хімічний стан білків м'яса, який обумовлює їх основні функціонально-технологічні властивості (емульгуючу, гелеутворюючу і водозв'язуючу здатність). В результаті взаємодії солі з білками м'яса, підвищується здатність м'яса до водопоглинання, а також до утримування вологи при подальшій тепловій обробці.

Використовували свіже виготовлену білково – мінеральну добавку. При складанні фаршу сировину в кутер завантажували в слідкуючій послідовності: яловичину, під час її подрібнення вводили нітрит натрію в розчині (1%), добавку і першу частину льоду, кутерували 3...5 хвилин, потім другу частину льоду, напівжирну свинину, сухе молоко, спеції, і продовжували кутерувати температури фаршу не вище 8..10°С [42]. Загальна тривалість приготування фаршу складала 8...10 хвилин. Аналіз різних варіантів рецептур показав, що білково – мінеральна добавка у кількості понад 20 % знижує біологічну цінність ковбасних виробів. Внесення її менше 5% не забезпечує необхідного збагачення продукту кальцієм і не оптимізує співвідношення кальцій : фосфор. За максимальним значенням коефіцієнта утилітарності амінокислот і амінокислотного скору, співвідношенням білок : жир, Са: Р були обрані рецептури, які покладені в основу фаршів варених ковбас. Рецептури наведено в таблиці 3.8

Таблиця 3.8

Рецептури дослідних зразків ковбас

Компоненти	Дослідні зразки з рівнем заміни яловичини на білково - мінеральну добавку, %			
	5	10	15	20
Основна сировина, кг на 100 кг сировини				
Яловичина знежилована 1 сорту	44	39	34	29
Свинина знежилована напівжирна	50	50	50	50
Молоко сухе	1	1	1	1
Білково – мінеральна добавка	5	10	15	20
Всього	100	100	100	100
Прянощі та матеріали, г на 100 кг несоленої сировини				
Сіль кухонна харчова	2400			
Нітрит натрію	5,5			
Перець чорний	50			
Перець духмяний	50			
Цукор пісок	100			
Часник	100			
Всього	300			

Використання яловичини в продуктах більше 40% не доцільне з точки зору збільшення собівартості, надання продукту більш жорсткої консистенції, зменшення ступеня перетравлюваності, існуючого дефіциту даного виду сировини. Менше 33..30 % яловичини знижує збалансованість за амінокислотним складом і не рекомендується нормативною документацією для ковбасних виробів першого сорту. Оптимальний відсоток заміни обирали, таким чином, щоб співвідношення кальцій: фосфор наближалось до 1:1, жир: білок – 0,8...1: 1, амінокислотний скор для незамінних амінокислот наближався до одиниці (100 %) [45,60]. За результатами моделювання було встановлено, що найбільш оптимальними за вище перерахованими критеріями є рецептури із заміною м'ясної сировини на білково- мінеральну добавку в кількості 10..15 %. Завданням подальших досліджень було визначення функціонально - технологічних властивостей модельних ковбасних фаршів та готових виробів з зазначеними відсотками добавки.

3.6 Визначення функціонально-технологічних властивостей модельних фаршів та готових ковбасних виробів

Технологічні показники модельних фаршів залежать від функціонально-технологічних властивостей (ФТВ) окремих білків, які містяться в м'ясній сировині фаршу, від кількості водо- і солерозчинних білків у його дисперсному середовищі, від ступеню подрібнення компонентів фаршу, особливо жиру, сполучної тканини і білково - мінеральної добавки, яку додавали до модельних фаршів. Зменшення кількості водо- та солерозчинних білків у дисперсному середовищі викликає зниження ФТВ м'ясних систем [66,67].

Вторинну структуру готових варених ковбас утворюють переважно білки тваринного походження актин і міозин. Надлишковий вміст тваринних білків у фаршах, особливо з високим вмістом яловичини, як правило, є основною причиною погіршення органолептичних показників готового продукту. Готові продукти із значним вмістом яловичини мають підвищену жорсткість, низький рівень пластичності, та ознаки сухості (ці показники пов'язані з морфологічною будовою яловичини) [96]. Зважаючи на те, що, яловичина має значний вміст актину і міозину, бажано в рецептурі варених ковбас поєднувати її із свининою, або частково замінювати іншими видами сировини. З цих міркувань замінювали яловичину на кальційвмісну добавку з рубця. На етапі розробки рецептур досліджували функціонально-технологічні властивості модельних фаршів з різним відсотком добавки. Визначення ФТВ проводили згідно методик (пункт 2.7). Результати досліджень наведено в таблиці 3.9.

Таблиця 3.9

Функціонально - технологічні властивості модельних ковбасних фаршів

Назва показника	Контроль	Досліджувані зразки з білково-мінеральною добавкою			
		5%	10%	15%	20%
Вміст води, %	65,76	66,05	68,20	69,80	71,69

Величина рН, од.	5,96	6,05	6,09	6,18	6,33
ВЗЗ, % до маси сировини	62,14	63,55	63,84	64,18	64,21
ВЗЗ, % до загальної вологи	91,5	92,2	92,60	92,72	92,78
Жироутримувальна здатність, г олії/г продукту	0,28	0,29	0,31	0,42	0,52
Жиропоглинаюча здатність %	0,5	0,53	0,56	0,68	0,80
Емульгуюча здатність, %	82	83	84,29	85,6	87,5
Пластичність, см ² /г	5,95	5,85	5,50	5,12	4,86

Дані таблиці показують: додавання добавки понад 15 % значно збільшує вміст вологи у дослідному фарші на 6 % у порівнянні з контролем, що знижує пластичність і ніжність продукту та призводить до загального погіршення сенсорних властивостей ковбасних виробів. При заміні 5..10 % яловичини – вміст вологи збільшується на 1,3..3,2 %, що суттєво не впливає на пластичність фаршу. Збільшення вологи в сирих модельних фаршах пов'язано з більшою її кількістю у добавці порівняно з яловичиною. При заміні 15 % яловичини на добавку вологозв'язуюча здатність модельного фаршу збільшилася в середньому на 3,75 %.... 2,51%, що можна пояснити наявністю лактату кальцію, не дивлячись на те, що видалили із фаршевих систем частину білків яловичини, які володіють високими ФТВ. Іони кальцію при внесенні більше 20 % добавки сприяють утворенню нерозчинного актоміозинового комплексу, а це зменшує вологозв'язуючу здатність фаршу. Як видно з дослідних даних, із збільшенням вмісту добавки рівень рН дослідних фаршів поступово збільшується у лужний бік. Це пояснюється високим рівнем рН білково - мінеральної добавки (6,87..7,1).

За літературними даними [42,51] значна зміна рН в лужну сторону призводить до надмірного збільшення жорсткості фаршу, появи лужного присмаку, створення умов для розвитку гнильної мікрофлори. Через це складові фаршу не повинні викликати збільшення рН більше, ніж на 0,1...0,2 одиниці. В дослідному зразку модельного фаршу, який містить 20% добавки у порівнянні з контрольним, рН збільшилося на 0,37 одиниці, що є не бажаним. При

додаванні 10..15 % рН змінюється у межах 0,09..0,22 одиниці. Встановлено, що збільшення вмісту добавки в модельних фаршах призводить до зменшення пластичності фаршів(рис. 4.1). Показники пластичності знаходиться в прямій кореляційній залежності від кількості зв'язаної води в досліджуваних зразках, тому при збільшенні вологосв'язуючої здатності вона повинна збільшуватися , а у нас знижується пластичність. З графічних даних видно, що при додаванні 10 % добавки пластичність зменшується на 7,56 %, при 15 % – 13,95 %, 20 % – 18,3 %

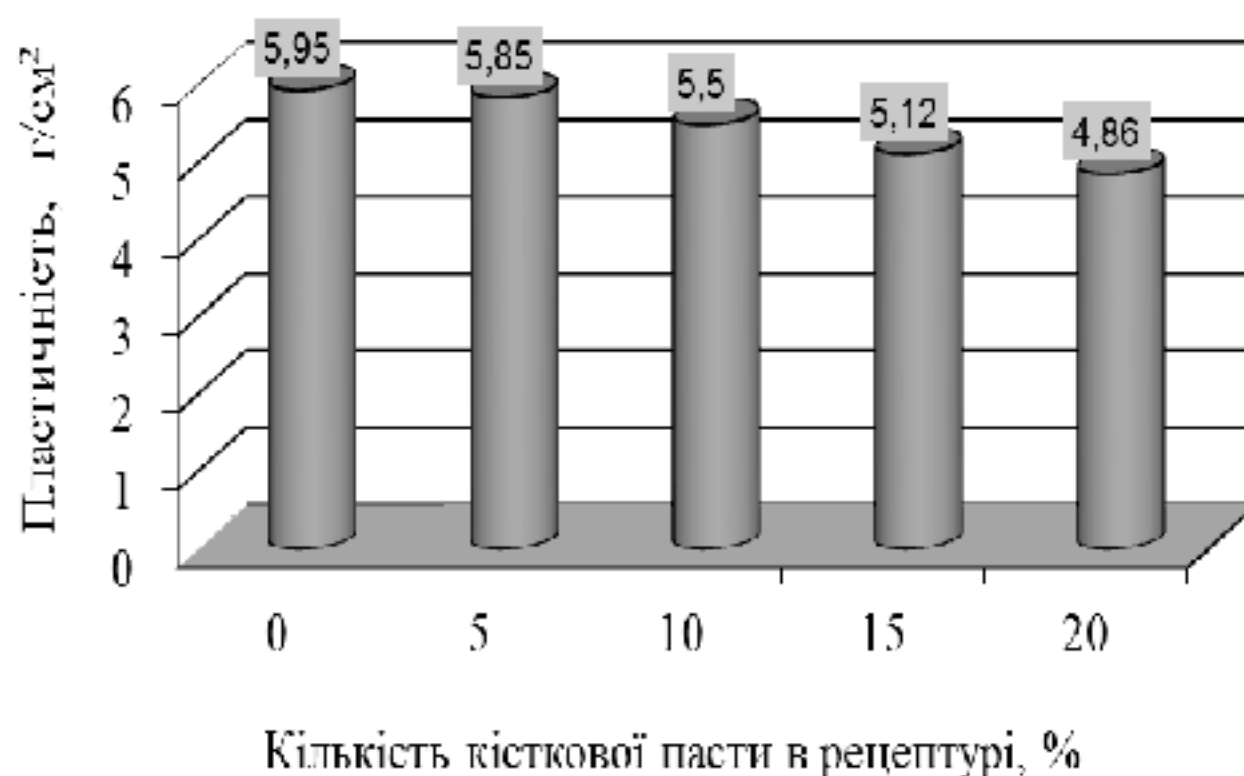


Рис. 3.11.- Залежність пластичності модельних фаршів від кількості доданої добавки

Збільшення жиротримуючої та жиропоглинаючої здатності модельних фаршів пов'язано з вищим значенням цих показників в білково – мінеральній добавці порівнянні з яловичиною.

Наступними етапом досліджень було визначення функціонально – технологічних властивостей готових ковбасних виробів. Відомо [18], що наявність іонів двовалентних металів негативно впливає на ВЗЗ м'ясного фаршу. Іони Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} і Mn^{2+} , приймаючи участь у гелеутворенні,

зменшують здатність білків утримувати вологу і знижують якісні показники готових виробів.

Стандарт також регламентує певні показники води, що використовується для технологічних потреб ковбасного виробництва. Концентрація хімічних сполук, які впливають на органолептичні властивості води, що зустрічається у природній воді або добавлених до води у процесі її обробки, не повинна перевищувати встановлених норм.

Відповідно до регламентованих норм при виробництві м'ясопродуктів використовують фосфати в кількості до 0,4% у перерахунку на фосфорний ангідрид P_2O_5 , але не більше 0,5% фосфатної суміші до м'ясної сировини.

Експериментально підтверджено, що при додаванні у фарш жорсткої води знижується ефективність впливу фосфатів на покращання технологічних показників. Це зумовлено тим, що певна частина фосфатів витрачається на зв'язування солей жорсткості води, а не двовалентних металів Ca^{2+} і Mg^{2+} актоміозинового комплексу і кальцинованого рубця.

Таким чином, при внесенні добавки необхідно контролювати і жорсткість води, що додається на стадії кутерування. Її величина має знаходитися в межах $2,5...5 \frac{Mg \cdot экв}{дм^3}$ [188]. Результати досліджень ФТВ ковбасних виробів наведено в таблиці 3.10.

Таблиця 3.10

Функціональні властивості досліджуваних ковбасних виробів ($p \geq 0,9; n=3$)

Назва показника	Контроль	Досліджувані зразки з білково-мінеральною добавкою			
		5%	10%	15%	20%
Вміст води, %	63,62	65,84	67,44	68,94	70,54
Величина рН, од.	6,11	6,18	6,21	6,32	6,52
Вологоутримуюча здатність, % до маси сировини	56,92	57,42	58,62	61,25	61,80
Вологоутримуюча здатність,	78,44	78,94	80,15	82,25	82,83

% до загальної вологи					
Пластичність, см ² /г	5,25	5,16	5,05	4,95	4,46
Вихід, % до маси сировини	114	115,5	117	118,5	116,5

Проведенні дослідження показали, що ФТВ ковбасних виробів, виготовлених за рецептурою з 10 % - ою заміною яловичини на кальциновану добавку, не поступаються контрольному зразку. При внесенні пасти понад 15 % спостерігається значне погіршення функціональних властивостей, 20 % заміни призводить до зменшення виходу ковбасних виробів на 2 % , у порівнянні з контролем. За результатами проведених досліджень можна зробити висновок, що оптимальним відсотком заміни яловичини на кісткову пасту є 10 %, максимально допустимим – 15%.

На наступному етапі досліджень визначали хімічний склад та біологічну цінність ковбасних виробів табл. 3.11.

Таблиця 3.11

Хімічний склад та біологічна цінність ковбас варених (n=5; p≤0,05)

Назва показника	Контроль Столова 1с згідно ДСТУ 4436:2005	Заміна м'ясної сировини на білково – мінеральну добавку, %			
		5	10	15	20
Волога, %	63,16±0,4	65,84±0,4	67,44±0,31	68,94±0,41	70,54±0,52
Білок, %	16,88±0,1	16,62±0,1	16,42±0,2	16,12±0,2	15,77±0,2
Жир, %	19,01±0,2	16,01±0,2	14,03±0,2	12,33±0,2	10,7±0,3
Зола, %	0,95±0,01	1,53±0,01	2,11±0,01	2,61±0,02	2,99±0,01
Кальцій, мг/100г	16,32±0,13	89,60±0,12	174,30±0,11	236,17±0,12	309,45±0,16
Фосфор, мг/100г	158,56±0,22	163,63±0,13	168,70±0,12	173,77±0,16	178,84±0,18
Магній, мг/100г	24,61±0,05	54,37±0,06	82,94±0,09	93,91±0,04	103,68±0,08
Співвідношення Ca:P:Mg	1:9,7:0,7	1:1,8:0,6	1:1:0,5	1:0,7:0,4	1:0,5:0,3
Ен. цінність	955,72	951,23	950,84	949,17	948,42

кДж/100г					
КРАС, %	11,3	10,5	10,4	10,6	10,8
БЦ, %	88,7	89,6	89,7	88,4	88,3

Встановлено, що внесення 10% добавки дозволяє отримати готовий продукт з кальцій-фосфорним співвідношенням (1:1), енергетичною цінністю 950,84 кДж/100г, вмістом білка 16,42%, жиру 14,03%, що відповідає вимогам до варених ковбас I сорту згідно ДСТУ 4436:2005 «Ковбаси варені, сосиски, сардельки, хліби м'ясні».

Дослідження граничної напруги зсуву модельних фаршів, роботи різання та ступеню penetрації готових ковбасних виробів (табл.3.12) довели, що збільшення вмісту добавки в складі рецептури ковбас призводить до зростання напруги зсуву модельних фаршів та зменшення ступеня penetрації і збільшення роботи різання готових виробів.

Таблиця 3.12

Структурно - механічні показники досліджуваних зразків

Назва показника	Контроль	Досліджувані зразки з білково – мінеральною добавкою			
		5%	10%	15%	20%
Граничне напруження зсуву, Па	595	625	695	755,4	810,5
Ступінь penetрації, мм	5,4	4,6	4,1	3,5	2,3
Робота різання, Дж/м ²	216	218	219	225	234

При внесенні 20% пасти ступінь penetрації зменшується у 2,25 рази у порівнянні з контролем, що збільшує твердість ковбасних виробів, розрихлює їх структуру, ущільнює консистенцію. Тому введення пасти в кількості понад 15% є недоцільним з точки зору реології. При додаванні 5..10 % пасти ступінь

пенетрації зменшується у 1,1..1,25 рази , що суттєво не впливає на щільність ковбасних виробів.

За результатами проведених досліджень встановлено, що за рахунок наявності в добавці із рубця значної кількості желатоз і глютину, адсорбційний і сольватний шари фаршу набувають більшої щільності. Внаслідок, зазначених відмінностей збільшується ефективна в'язкість модельних зразків. При виробництві ковбасних виробів це дозволить одержати готовий продукт з високими структурно-механічними властивостями, за умови внесення добавки не більше 15%. , що узгоджується і з органолептичними показниками рис.4.2.

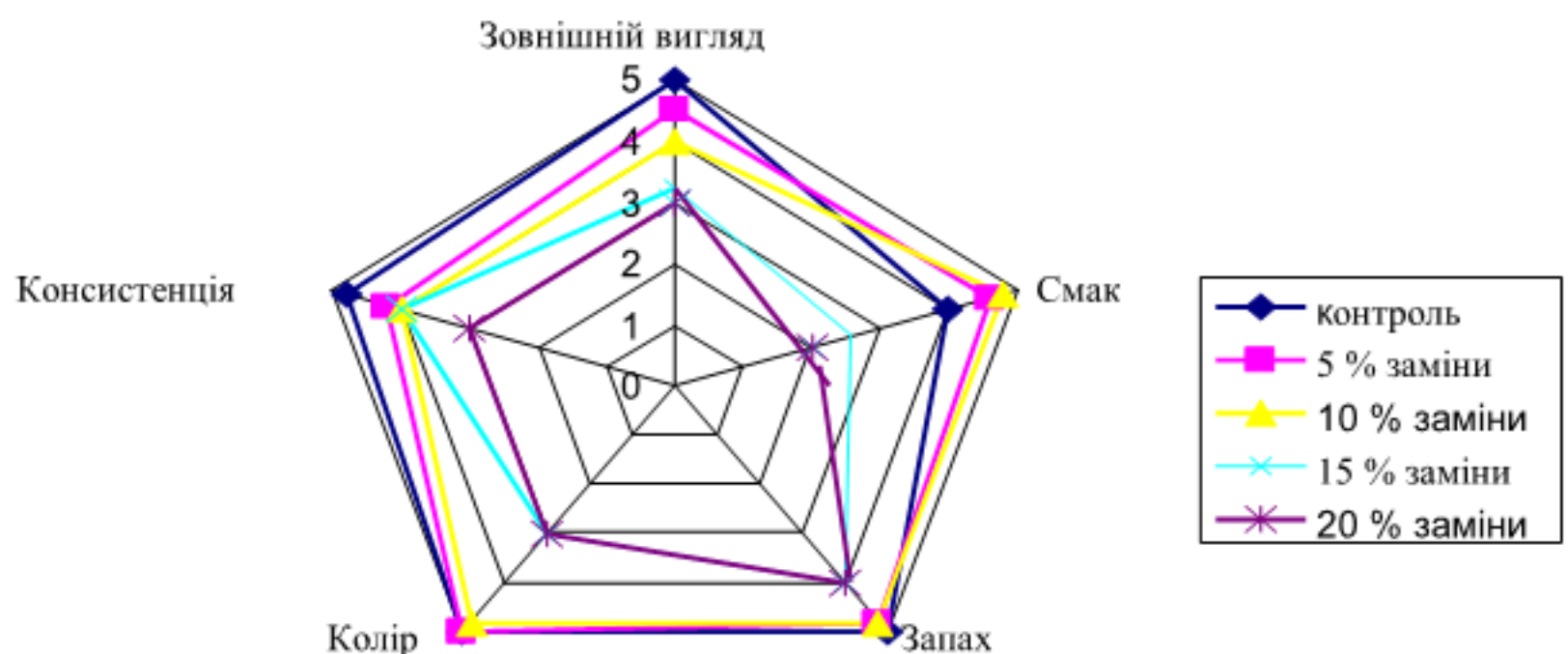


Рис. 3.12. - Профілограма органолептичних показників ковбасних виробів

Аналіз діаграми свідчить про те, що високі органолептичні оцінки ковбас в день їх виготовлення мали зразки, які містили до 15% добавки.

При додаванні у фарш більшої (за 15%) у готових виробках погіршуються органолептичні показники. У зв'язку з цим у роботі наводяться дані про ковбаси до фаршу яких додавалось до 15% кісткової пасти. Для дегустації були представлені наступні зразки нових видів варених ковбас: контроль, 10 % ,

15%, 20% заміни основної сировини на білково – мінеральну добавку. Оцінка проводилась дегустаційною комісією результати в додатку В.

За результатами дегустаційної оцінки якості були зроблені висновки: всі зразки ковбаси вирізняються смаковими відтінками, проте зразок №3 ковбаси вареної “Столова” з 10 % заміни основної сировини (яловичина 1 гатунку) на добавку за своїми органолептичними та фізико-хімічними характеристиками має найвищі показники. Ковбаси виготовлені у поліамідній оболонці. У всіх дослідних зразках запах, властивий вареній ковбасі, смак в міру солонуватий, присмак рубця не відчувається.

Консистенція ковбас пружна, на розрізі продукт має однорідний рожевий колір, має однорідну не крихку структуру. Органолептична оцінка показала, що більше 15 % добавки вносити не доцільно так як зразок з 20 % - мав специфічний присмак рубця, рихлу консистенцію і дуже пружну структуру.

3.7 Визначення термінів зберігання ковбасних виробів

Через різноманітність процесів, що протікають при зберіганні ковбасних виробів, для визначення ступіня їх свіжості досліджувався також комплекс бактеріологічних показників, враховуючи, що мікробіальні процеси в продукті знаходяться лабораторними методами раніше, чим вони відчуваються при сенсорному аналізі. Варені ковбаси являються продуктами з високим (60...70%) вмістом вологи, мають тонко подрібнені компоненти рецептури. Дослідження ковбасних виробів з використанням білково – мінеральної добавки на стійкість при зберіганні раніше приведено не було. Зразки ковбас, виготовлені в поліамідній оболонці, під час досліджень зберігали в торговому холодильнику в підвішеному стані при температурі 0..6°C і відносній вологості 85% протягом 10 діб.

Визначали наявність в продуктах під час зберігання мезофільних аеробних та факультативно-анаеробних мікроорганізмів; бактерії групи кишкової

палички, так як це умовно патогенні мікроорганізми; бактерії роду сальмонел, сульфідредуючих клостридій. Присутність умовно патогенних та патогенних бактерій в продукті призводить до захворювання організму людини. А також визначення цих показників передбачені санітарно - гігієнічними вимогами на сировину та харчові продукти. Дані наведено в таблиці 3.13. Аналізуючи дані бактеріологічних досліджень табл. 3.13, можна зробити висновок, що мікробне обсіменіння дослідних ковбас практично не перевищує обсіменіння встановлених нормами для варених ковбас як в свіжих зразках , так і на протязі всього періоду зберігання при температурі 0..6°C. Заміна частини яловичини на добавку з рубця не чинить негативного впливу на кількісний склад мікрофлори. Бактерії групи кишкової палички, а також анаеробні мікроорганізми не виявлені ні в одному із зразків протягом всього періоду досліджень.

Зразки з добавкою характеризуються більшою динамікою розвитку мікроорганізмів. На нашу думку, це пов'язано з тим, що ці зразки мають вищий вміст вологи у порівнянні з контролем, але при цьому вони не перевищують допустимих норм.

Таким чином, аналізуючи результати мікробіологічних досліджень можна стверджувати, що оптимальним терміном зберігання ковбасних виробів в поліамідній оболонці за температури 0..6°C є тривалість до 7 діб. Так як при зберіганні 10 діб відмічено зростання мікроорганізмів практично до максимально допустимої межі згідно ДСТУ EN 12824:2004 (Вироби ковбасні та продукти з м'яса. Методи бактеріологічного аналізу)». Крім мікробіологічного псування в готових ковбасних виробах в процесі зберігання проходять реакції гідролізу, окислення та відновлення. Жировмісні продукти під час зберігання в присутності повітря, на світлі і при підвищених температурах швидко окислюються, здобуваючи неприємний смак і запах.

Мікробіологічні показники ковбасних виробів

Варіанти рецептур з заміною м'ясної сировини, % на кісткову пасту	Час зберігання, діб	Кількість мікроорганізмів в 1 г продукту			
		Кількість мезофільних аеробних та факультативно-анаеробних мікроорганізмів, КУО, в 1 г продукту, не більше $1 \cdot 10^3$	Бактерії групи кишкових паличок (колі-форми, в 1 г продукту недопускаються	Патогенні мікроорганізми, в т.ч. бактерії роду сальмонела, в 25 г продукту, не допускаються	Сульфітре-дукуючі клостридії, в 0,01 г продукту, не допускаються
Контроль	свіжа	$1,25 \cdot 10^2$	Не виявл.	Не виявлено	Не виявлено
	4	$2,41 \cdot 10^2$		-	-
	7	$4,65 \cdot 10^2$	-	-	-
	10	$7,72 \cdot 10^2$	-	-	-
5 % добавки	свіжа	$1,43 \cdot 10^2$	-	-	-
	4	$2,51 \cdot 10^2$	-	-	-
	7	$4,71 \cdot 10^2$	-	-	-
	10	$7,85 \cdot 10^2$	-	-	-
10% добавки	свіжа	$1,48 \cdot 10^2$	-	-	-
	4	$3,53 \cdot 10^2$	-	-	-
	7	$4,81 \cdot 10^2$	-	-	-
	10	$7,92 \cdot 10^2$	-	-	-
15% добавки	свіжа	$1,58 \cdot 10^2$	-	-	-
	4	$3,61 \cdot 10^2$	-	-	-
	7	$4,93 \cdot 10^2$	-	-	-
	10	$7,98 \cdot 10^2$	-	-	-

Ступінь псування визначається пероксидним і кислотними числами.

Визначення якісних характеристик ліпідів ковбасних виробів наведено в таблиці 3.14, 4.15.

Таблиця 3.14

Зміна кислотного числа в процесі зберігання (n=3; p≤0,5)

Назва зразка	Кислотне число , мг КОН			
	Свіжі вироби	4доби	7 діб	10 діб
контроль	0,526	0,685	1,25	2,45
5 % добавки	0,529	0,695	1,54	2,84
10% добавки	0,625	0,715	1,62	2,96
15% добавки	0,645	0,736	1,65	3,2

Таблиця 3.15

Зміна пероксидного числа в процесі зберігання (n=3; p≤0,5)

Назва зразка	Пероксидне число, ммоль ^{1/2} O/кг			
	Свіжі вироби	4 доби	7 діб	10 діб
контроль	1,28	2,65	3,46	5,45
5 % пасти	1,35	2,75	1,54	5,84
10% пасти	1,65	2,78	1,62	5,96
15 % пасти	1,85	2,89	1,65	6,62

Аналізуючи, вище зазначене, можна зробити висновок, що при внесенні до 15% у варені ковбасні вироби кислотне і перекисне числа готового продукту не перевищують допустимих значень встановлених вимогами стандартів для варених ковбас в процесі зберігання . Враховуючи комплексну взаємодію органолептичних і фізико-хімічних показників на споживчі властивості продукту. Було визначено, що оптимальним терміном зберігання є тривалість 7 діб за температури 0...6°C. За результатами досліджень було

розроблено удосконалену технологічну схему, яка відрізняється від класичної, тим, що на стадії кутерування додається білково – мінеральна добавка. Технологічна схема та апаратурно – технологічна схема наведені в додатку А, Б.

ВИСНОВКИ І ПРОПОЗИЦІЇ

У магістерській роботі наведено теоретичне обґрунтування і практичне вирішення проблеми подолання дефіциту кальцію у м'ясопродуктах шляхом використання білково – мінеральної добавки в рецептурному складі варених ковбасних виробів.

1. На підставі аналітичного огляду та системного аналізу науково-технічної та патентної літератури визначено, що в Україні існує проблема дефіциту кальцію в харчовому раціоні людини. Показано, що вирішення цієї проблеми можливе за рахунок створення нових продуктів з використанням дешевих джерел органічного кальцію, одним із яких є кальціонований рубець.

2. Доведено токсикологічну та радіологічну безпеку рубця як матриксу для зв'язування кальцію.

3. Підібрано оптимальні умови ферментації рубця колагеназою: гідромодуль (1:1), кількість колагенази харчової 0,1% дл маси сировини, температура середовища 12°C, тривалість ферментативного протеолізу 3 год., що узгоджується з результатами математичного моделювання процесу протиолізу.

4. Дослідним шляхом підібрано концентрацію лактату кальцію – 3% розчин, співвідношення сировина : лактат склало 1:2. Визначено тривалість кальцинування 1 година. Досліджено хімічний склад добавки та терміни її зберігання.

5. Фізико-хімічними та мікробіологічними дослідженнями встановлено термін зберігання добавки: в охолодженому стані – 48 годин, у висушеному – 6 місяців.

6. Розроблено рецептури варених ковбасних виробів в яких замінено яловичину 1 сорту на 10 % добавки. За комплексом показників якості та біологічної цінності визначено, що в дослідних ковбасних виробках кальцій-фосфорне співвідношення наближається до (1:1), а їх основні показники не мають суттєвих відмінностей від ковбас, виготовлених за традиційною рецептурою.

7. На підставі органолептичних та мікробіологічних досліджень встановлено, що зберігання ковбасних виробів в поліамідній оболонці протягом 7 діб при температурі 0..6°C суттєво не змінює показники якості готових виробів.

8. Доведено соціальну і економічну ефективність варених ковбасних виробів з білково - мінеральною добавкою, встановлено їх конкурентнопридатність на продовольчому ринку України.

9. На основі проведених досліджень розроблено проект ТУ У 15.1-01597997-013:2019 “Варені ковбаси з білково – мінеральною добавкою”.

ПРОПОЗИЦІЇ

- Включити до переліку профілактичних продуктів харчування на м'ясній основі варені ковбасні вироби збагачені органічним кальцієм.
- Затвердити проект ТУ та ТІ на ковбасні вироби збагачені кальцієм у встановленому порядку та рекомендувати виробникам запровадити у виробництво даний вид м'ясопродуктів.
- Максимально використовувати вторинну сировину м'ясної промисловості у виробництві профілактичних продуктів харчування.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. . Пат. 56420 Україна, МПК А 23 J 1/10. Спосіб виробництва протеїнового стабілізатора з свинячої шкірки та комплект обладнання для теплової обробки сировини опубл. 15.05.2003
2. Козеева О. В. Особенности структурирования в плазме крови убойных животных *Мясная индустрия*. 2002. № 10. С. 49–52.
3. Глотова И. А., Кузнецов А.Н. Комбинированные функциональные добавки для мясных продуктов на основе животных и растительных белков. Вестник ВГТА, 2001, № 6. С. 93-98.
4. Raymond P., Danny S. Fibrillar collagen: the key to vertebrate evolution. A tale of molecular incest URL: [http://www.meatbranch.com// Bioessays](http://www.meatbranch.com//Bioessays). 2003. P.42-51.
5. Антипова Л.В. Получение коллагеновых субстанций на основе ферментированной обработки вторичного сырья мясной промышленности URL: <http://www.meatbranch.com> Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. 2000. № 5-6. С.19.
6. Пасичный В. Н. Технология производства гидратированных белоксодержащих наполнителей фаршевых систем *Мясной бизнес*. 2004. № 7. С. 18-21; 2004. № 8. С. 12-15.
7. Титов Е.И. Использование коллагенсодержащего сырья в мясной промышленности URL: <http://www.meatbranch.com> *Мясная индустрия*. 2008. №6. С.49.
8. Касымов, С.К. Использование эндокринного сырья крс для производства биологически активных продуктов [Текст]: С.К. Касымов, Е.Т. Тулеуов// Техника и технология пищевых производств. 2009. №4. С.55.
9. Пат. 2325814 Российская Федерация, МПК [A23J1/00](#). Способ производства белковых препаратов из субпродуктов II категории №2006125384/13; заявл. 14.07.06; опубл. 10.06.08.
10. Соловьева, А.А. Актуальные биотехнологические решения в мясной промышленности *Молодой ученый*. 2013. №5. С.102-105.

11. Пат. 2456810 Российская Федерация, МПК [A23J3/04](#). Способ получения коллагена из биологического материала. В.М. Денисов, С.Н. Бугров, П.Е. Анфимов. № 2011113370/10; заявл. 06.04.2011; опубл. 27.07.2012; Бюл. №21.
12. Пат. 2390252 Российская Федерация, МПК A23J1/10. Способ получения белковой добавки из сырья животного происхождения. В.Г. Волик, Д.Ю. Исмаилова, О.Н. Ерохина, В.В. Бреннер, В.А. Петровичев, С.Л. Люблинский. № 2008139915/13; заявл. 09.10.08; опубл. 27.05.10.
13. Чернуха, И.М. Модификация низкосортного сырья ферментами животного происхождения при производстве мясопродуктов URL: <http://elibrary.ru/> И.М. *Технология мяса*. 2005. №46. С.271–278.
14. Перкель Т. П., Гуринович Г. В. Разработка рецептуры нового мясного продукта на основе коллагенсодержащего сырья. Пищевые продукты и экология. Сборник научных работ. Кемерово: Кемеровский технол. ин-т пищевой промышленности, 2008. С. 5-7.
15. Смодлев Н. А. Функционально-технологические свойства белков животного происхождения *Мясная индустрия*. 2010. № 1. С. 18–20.
16. Файвишевский М. Л. Получение комбинированных продуктов питания экструзионным методом / М. Л. Файвишевский: Доклады академии сельскохозяйственных наук. 2005. № 6. С. 58 – 60
17. Зинина О.В. Технологические приемы модификации коллагенсодержащих субпродуктов *Мясная индустрия*. 2012. №5. С.32-3.
18. Цибульская С. А. Использование субпродуктов в мясном производстве *Мясное дело*. 2005. № 7. С. 36-37.
19. Черевко О. І. Наукові основи та апаратне забезпечення безвідходної переробки кісткової сировини в продукти харчування: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня докт. технічних наук: спец. 05.018.04 “Технологія м’ясних, молочних та рибних товарів”. О.І. Черевко . Одеса, 2007. 32 с.

20. Головка М. Метод комплексної переробки кістки великої рогатої худоби з харчовою метою. Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгів. 2005. №1. С. 143–149.
21. Кроха Ю. А. Опыт рационального использования кости за рубежом / Ю. А. Кроха, Б.А. Александрова .Обзорная информация ЦНИИИТЭИ мясомолпром. Мясная промышленность. 1998. С. 47.
22. Mineral Enrichment of food : Booklet. – Budenheim : Chemische Fabrik Budenheim , 2001. p. 25.
23. Vaughan J. M. The Physiology of Bone / J. M. Vaughan. London : Oxford University Press, 1999. 678 p.
24. Палагина М.В. Функциональные продукты питания, обогащенные биоусвояемым кальцием. М.В. Палагина // Известия вузов. Пищевая технология. 2010. № 4. С. 55 – 57.
25. Пат. 56420 Україна, МПК А 23 J 1/10. Спосіб виробництва протеїнового стабілізатора з свинячої шкірки та комплект обладнання для теплової обробки сировини Бородай Валентина Дмитрівна; заявл.10.02.2003, опубл. 15.05.2003 Бюл. № 12.
26. Пат. 77346 Україна, МПК А 23 L1/312. Спосіб отримання закусочного продукту з свинячих шкур Ковінько Сергій Геннадійович; заяв. 10.06. 2013; опубл. 11.02.2013, Бюл. № 21.
27. База патентів України URL: затверджена Верховною Радою України від 21.11.2012 р. №229-IV зі щорічними змінами. Режим доступу [http://uapatents.com/4-77346-sposib-otrimannya-zakusochного-produktu-z-svinyachikh-shkurok.html target=_blank" rel="follow" title".](http://uapatents.com/4-77346-sposib-otrimannya-zakusochного-produktu-z-svinyachikh-shkurok.html target=_blank)
28. Євлаш В.В., Торяник О.І., Коваленко В.О., Аксьонова О.Ф., Отрошко Н.О., Кузнецова Т.О., Павлоцька Л.Ф., Торяник Д.О. Харчова хімія. Навчальний посібник 2012, 312 с.
29. Modeling of the enzymatic conversion of cracked corn by twin-screw extrusion cooking . Zuilichem van D. I., Rockel van G. Stolp W., Riet Van't J. *Food Eng.* 2009.12, № 1. P. 13—28.

30. Мазур, А.М. Исследование оптимальных параметров процесса производства хрустящего картофеля /А.М. Мазур, Т.В. Прохорева. Хранение и переработка сельхоз сырья. 2009. №2. С. 16-18.
31. Mazur, A. Scientific and practical basis of potato processing for food products / A. Mazur / Ukrainian Food Journal, 2013. Volume 2. Issue 4. p. 510-520
32. Іванова Т. М. Товарознавство та експертиза харчових концентратів і харчових добавок: Підручник для студ. вищ. навч. закладів / Т.М. Іванова, В.М. Позняковській. М.: видавничий центр "Академія", 2004. 304 с.
33. Арнаут С. А Про розроблення технології отримання картопляних чіпсів. Вісті Національної Академії Наук Білорусі. 2006 - № 5.
34. Пат. 82340 Україна, МПК А 23 L 1/51, А 23 L 1/217. Спосіб виробництва чіпсів з топінамбура [Текст]: Стовпюк Михайло Михайлович, Пернак Богдан Степанович. ; опубл. 26.07.2013. - 3с.
35. Пат. 34365 Україна, МПК А 23 В 7/02. Спосіб виробництва сухих фруктових або овочевих чіпсів [Текст]: Яворська Олександра Федорівна ; опубл. 11.08.2008
36. Осанова, М.А. Сорта, пригодные к переработке на хрустящий картофель / М.А. Осанова, М.В. Земцова, И.И. Тимофеева / Кар- тофель и овощи 2003. №7. С.5.
37. Продукти харчові. Маркування для споживачів. Загальні правила: ДСТУ 4518:2008. [Чинний від 2008-11-01]. К.: Держспоживстандарт України, 2008. 39 с.
38. Пат. 79786 Україна, МПК А 23 В 7/02 F 26 В 3/06/ Спосіб виробництва чіпсів з хурми Снєжін Юрій Федорович, Шапар Раїса Олексіївна, Гусарові Олена Віталіївна ; опубл. 25.04.2013
39. Чіпси і снеки картопляні. Загальні технічні умови. ДСТУ 4608:2006. [Чинний від 2007-11-01]. К.: Держспоживстандарт України, 2007. 39 с.
40. Пат. 82340 Україна, МПК А 23 L 1/51, А 23 L 1/217. Спосіб виробництва чіпсів з топінамбура Стовпюк Михайло Михайлович, Пернак Богдан Степанович. ; опубл. 26.07.2013. 3с.

41. Пат. 72873 Україна, МПК А 23 В 7/02 F 26 В 3/06/ Спосіб виробництва чіпсів з айви [Текст]: Снежін Юрій Федорович, Шапар Раїса Олексіївна, Гусарові Олена Віталіївна ; опубл.27.08.2012
42. Mazur, A. Scientific and practical basis of potato processing for food products / A. Mazur / *Ukrainian Food Journal*, 2013. Volume 2. Issue 4. p. 510-520
43. Пат. 2313953 Россия, МПК А23L1/18, А2L1/20. Способ производства экструдированного продукта/ А. Н. Остриков, М. А. Глухов, А. С. Рудометкин. Гос. образ. учрежд. высш. проф. образ. Воронеж. гос. технол. акад. № 2006122890/13 ; заявл. 27.06.2006 ; опубл. 10.01.2008.
44. Пат. 2314710 Россия, МПК А 23 L 1/00 (2006.01). Способ производства многокомпонентных зерновых хлопьев / Е. М. Мельников, Г. Н. Панкратов, В. П. Изосимов. Гос. образ. учрежд. высш. проф. образ. Москов. гос. Унт. пищевых производств Москва образ. РФ. № 2006121371/13 ; заявл. 19.06.2006 ; опубл. 20.01.2008.
45. Рудась П.Г. Функциональные продукты питания на основе экструзии. П. Г. Рудась. Вестн. Крас-ГАУ. 2006. № 14. С. 237-242.
46. Использование термопластической экструзии для получения пищевых волокон П. Г. Рудась. Вестн. Крас-ГАУ. 2006. № 14. С. 229-233.
47. Разработка способа и моделирование процесса получения коэкструдированных продуктов с введением начинки в формуемый узел экструдера : автореф. дис. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук И. Ю. Соколов ; Воронеж. гос. технол. акад., Воронеж, 2007. 19 с.
48. Научное обоснование формирования качества зерновых продуктов повышенной пищевой ценности : дис. док. техн. наук 05.18.15. Сердюк Людмила Василівна ; ОГАПТ. О., 2001. 339 с.
49. Нечаев А.П. Пищевая химия: Моногр. / А.П. Нечаев, СЕ. Траубенберг, А.А. Кочетова и др.; Под ред. А.П. Нечаева. СПб.: ГИОРД 2005. 592 с.
50. Функционально-технологические свойства белков животного происхождения Н.А.Смодлев : Мясная индустрия, 2000. №1 с. 18-20

51. Рогов, И.А. Химия пищи.: Москва Колос С, 2007. 853 с.
52. Остриков А.Н. Производство экструдированных поликомпонентных продуктов с высоким содержанием белка А. Н. Остриков, И. Ю. Соколов : Международная научная конференция «Инновации в науке и образовании-2006», (Калининград, 18-20 окт., 2006 г.), Ч. 1. Калининград: Калинингр. гос. техн. ун-т. 2006. С. 388–390.
53. Белок свиной шкуры в составе пищевых концентратов / Исмаилова Д. Ю., Волик В. Г., Ерохина О. Н., Петровичев В. А. // Мясные технологии. 2011. № 10. С. 56–58.
54. Часник свіжий. Технічні умови : ДСТУ 3233-95. [Чинний від 1996–01–06]. К. : Держспоживстандарт України, 1997. 7 с.
55. Цукор білий Технічну умови ДСТУ 4623:2006. [Чинний від 2007–01–07]. К. : Держспоживстандарт України, 2006. 11 с.
56. Рогов, И.А. К определению рационального уровня содержания коллагена в мясных продуктах [Текст]: И.А. Рогов, Є.С. Токаев, Ю.И. Ковалев // Экспресс информация., М.: АгроНИИТЭИММП. 2013. Вып.16. С.11-17.
57. Мясо и мясные продукты. Метод определения содержания влаги (контрольный метод) (ISO 1442:1997, IDT) : ДСТУ ISO 1442 : 2005. [Чинний від 2008–01–01]. К.: Держспоживстандарт України, 2009. 16 с.
58. Антипова Л. В. Методы исследования мяса и м'ясопродуктів Л. В. Антипова., И. А. Глотова., И. А. Рогов., М. Колос, 2001. 566 с.
59. Сырье и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод определения токсичных элементов URL: ГОСТ 30178-96. [Действует с 1998–01–01]. Режим доступа http://www.znaytovar.ru/gost/1/GOST_3017896.html. Назва з титул. Екрана
60. М'ясо та м'ясні продукти. Визначення вмісту азоту (контрольний метод): ДСТУ ISO 937 : 2005. [Чинний від 2007–07–01]. К.: Держспоживстандарт України. 16 с.
61. Предельно допустимые концентрации тяжелых металлов и мышьяка в продовольственном сырье и пищевых продуктах URL: СанПиН 42-123-4089-86

: утв. 31 март. 1986 г. Режим доступу: <http://document.ua/predelno-dopustimye-koncentracii-tjazhelyh-metallov-i-myshja-nor8475.html>. Назва з титул. екрана.

62. Gomolka-Pawlicka M. Antagonistic effect of chosen lactic acid bacteria strains on *Yersinia enterocolitica* species in model set-ups, meat and fermented sausages / Gomolka-Pawlicka M., Uradzinski J. // International Journal of Food Microbiology. 2003. Vol. 15. P. 111–125.
63. Galgano F. Influence of indigenous starter cultures on the free fatty acids content during ripening in artisan sausage produced in the basilicata region / Galgano F., Favati F., Schirone M., Martuscello M., Crudele M. // Journal of Food technology. 2003. Vol. 41. P. 253–258.
64. Jochen Weiss, Monika Gibis, Valerie Schuh, Hanna Salminen. [Advances in ingredient and processing systems for meat and meat products](#) Review / Meat Science, Volume 86, Issue 1, September 2010, Pages 196-213.
65. C. Hoffman, E. Wiklund. [Game and venison – meat for the modern consumer](#) / Meat Science, Volume 74, Issue 1, September 2006, Pages 197-208.
66. Alison J. McAfee, Emeir M. McSorley, Geraldine J. Cuskelly, Bruce W. Moss, Julie M.W. Wallace, Maxine P. Bonham, Anna M. Fearon. [Red meat consumption: An overview of the risks and benefits](#) / Meat Science, Volume 84, Issue 1, January 2010, Pages 1-13.
67. Kenneth W. McMillin. [Where is MAP Going? A review and future potential of modified atmosphere packaging for meat](#) / Meat Science, Volume 80, Issue 1, September 2008, Pages 43-65.
68. A. Saadoun, M.C. Cabrera. [A review of the nutritional content and technological parameters of indigenous sources of meat in South America](#) / Meat Science, Volume 80, Issue 3, November 2008, Pages 570-581.
69. G. Kandeepan, A.S.R. Anjaneyulu, N. Kondaiah, S.K. Mendiratta, V. Lakshmanan. [Effect of age and gender on the processing characteristics of buffalo meat](#) / Meat Science, Volume 83, Issue 1, September 2009, Pages 10-14.

70. C.L. Hutchison, R.C. Mulley, E. Wiklund, J.S. Flesch. [Effect of concentrate feeding on instrumental meat quality and sensory characteristics of fallow deer venison](#) /Meat Science, Volume 90, Issue 3, March 2012, Pages 801-802.
71. Пивоварова О. Дослідження стану води та вологоутримуючої здатності структурованих систем на основі альгілату натрію. Ольга Пивоварова, Євгеній Пивоваров. Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі Харк. держ. ун-т. харчування та торгівлі. 2009. Вип. № 2 (10). С. 170-177.
72. Системи управління безпечністю харчових продуктів. Вимоги : ДСТУ 4161. 2003. Введ. 01.01.2003. К.: Держспоживстандарт України, 2003. 15 с.

