



005538838



На правах рукописи

Добржицкий Алексей Александрович

**Разработка рецептуры, технология получения майонеза
с применением льняной муки в качестве стабилизатора**

Шифр и наименование специальности:
05.18.06 – Технология жиров, эфирных
масел и парфюмерно-косметических
продуктов (технические науки)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

21 НОЯ 2013

Москва, 2013

Работа выполнена на кафедре «Технология продуктов питания и экспертиза товаров» ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет технологий и управления имени К.Г. Разумовского» (МГУТУ им. К.Г. Разумовского).

Научный руководитель:

Евтушенко Анатолий Михайлович
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Журавко Екатерина Владимировна,
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет технологий и управления имени К.Г. Разумовского» (МГУТУ им. К.Г. Разумовского), кафедра «Технология продуктов питания и экспертиза товаров»

Тырсин Юрий Александрович,
доктор технических наук, профессор
кафедры «Биотехнология и технология продуктов биорганического синтеза»

Ведущая организация:

ОАО «ГосНИИсинтезбелок»

Защита состоится «17» декабря 2013 года, в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 212.122.05 при ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет технологий и управления им. К. Г. Разумовского», по адресу: Россия, 109029, г. Москва, ул. Талалихина, дом 31, ауд. 13 (первый этаж).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет технологий и управления им. К. Г. Разумовского».

Автореферат разослан: « 16 » ноября 2013 г.

С авторефератом диссертации можно ознакомиться на сайтах ВАК РФ Министерства образования и науки РФ <http://vak2.ed.gov.ru/catalogue> и ФГБОУ ВПО МГУТУ им. К.Г. Разумовского <http://mgutn.ru/graduates-and-doctors/>

Ученый секретарь
диссертационного совета



Козырина Г.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Исследования потребления пищевых продуктов различными группами населения России показывают отклонения от современных принципов здорового питания. Это вызвано использованием в современных технологиях производства пищевых эмульсий, в частности майонеза, различных искусственно полученных эмульгирующих и стабилизирующих агентов.

В этой связи актуальным представляется использование льняной муки в качестве стабилизатора и эмульгатора природного происхождения при производстве майонеза. Введение льняной муки в майонезные композиции позволит направленно влиять на механизмы формирования и стабилизации масложировых эмульсий, изменять их вязкость, повышать стойкость (устойчивость) к термоокислению.

Существенный теоретический и практический вклад в создание эмульсионных пищевых продуктов питания внесли: А.П. Нечаев, Е.В. Грузинов, О.С. Восканян, А.Ю. Кривова, Н.И. Козина, Е.П. Корнеева, А.А. Кочеткова, А.Н. Лисицин, В.В. Ключина, И.П. Павлова, В.Х. Паронян, П.А. Ребиндер, В.А. Тутьянян, Ю.А. Тырсин, Т.В. Шленская и другие.

Цель и задачи исследования.

Цель исследования – разработка рецептуры и технологии получения майонеза с заданным размером частиц дисперсионной фазы, стойкого к термоокислительному воздействию, с использованием в качестве стабилизатора эмульсии льняной муки.

Для реализации поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- изучить потребительские предпочтения на основании данных маркетинговых исследований рынка майонезной продукции Москвы и Московской области;
- обосновать возможность использования льняной муки в качестве эмульгирующего и стабилизирующего компонента эмульсионных систем;
- исследовать реологические свойства водных суспензий с льняной мукой и определить условия, при которых эмульгирующие и стабилизирующие свойства муки наиболее выражены;
- разработать рецептуру и технологию производства майонеза, получаемого с использованием льняной муки в качестве эмульгатора и стабилизатора;
- провести комплексную оценку полученного майонеза, включающую изучение органолептических характеристик, физических и физико-химических свойств, микробиологических показателей и показателей безопасности;
- разработать и утвердить техническую документацию на изобретенный продукт.

Научная новизна работы заключается в следующем.

1. Доказано, что льняная мука способна стабилизировать пищевые эмульсии за счет формирования структуры и снижения поверхностного натяжения на границе раздела фаз.

2. Изучены реологические свойства водных суспензий с льняной мукой. Определено, что наилучший структурирующий эффект имеет место при предварительном выдерживании льняной муки в горячей воде.

3. Предложен механизм стабилизации пищевых эмульсий в присутствии льняной муки.

4. Объяснены отличия в коалесценции частиц дисперсной фазы майонеза в присутствии льняной муки и в ее отсутствии на основе сравнительного анализа устойчивости майонезных композиций к действию температуры.

5. Доказано, что термическое окисление частиц дисперсной фазы майонезных систем в присутствии льняной муки идет с меньшей скоростью, чем в ее отсутствии.

6. Разработаны технология производства майонеза с использованием льняной муки в качестве эмульгатора и стабилизатора, техническая документация на изобретенный продукт.

Практическая значимость. Разработана новая рецептура и технология получения майонеза с льняной мукой с заданным распределением частиц масла по размерам, стойкого к термоокислительному воздействию.

По результатам исследований получен патент на майонез с льняной мукой №2462049. Разработаны технические условия: ТУ 9143-022-397846-73-12. Майонез «Гурман» внедрен в производство на Научно-Производственной Коммерческой Фирме «ДекосТ», что подтверждено Актом внедрения майонеза в производство от 20 сентября 2012 г.

Результаты исследований использованы при чтении дисциплин: «Товароведение продовольственных товаров», «Физиология питания», «Пищевые и биологически активные добавки» на кафедре «ТПП и ЭТ» ФБГОУ ВПО МГУТУ им. К.Г. Разумовского.

Автор защищает:

1. Новый подход к получению майонезных композиций с заданным распределением частиц дисперсной фазы по размерам в присутствии льняной муки.

2. Новое представление о формировании в межфазном слое частиц как структурно-механического, так и электростатического фактора стабилизации майонезных эмульсий, основанного на увеличении заряда на поверхности частиц и адсорбции на границе раздела фаз природных полимеров, которые содержатся в льняной муке.

3. Направленное влияние льняной муки на формирование структуры в её водных суспензиях и изменение реологических свойств майонезных композиций.

4. Стойкость майонезных композиций с льняной мукой к коалесценции при температурном воздействии.

5. Способность льняной муки замедлять скорость термического окисления майонезных композиций.

6. Технологию получения майонеза с применением льняной муки.

Личное участие автора являлось основополагающим на всех этапах работы и состояло в выполнении экспериментальных исследований, обра-

ботке, обобщении и обсуждении экспериментальных данных, подготовке публикаций, разработке технической документации и патента на получение майонеза с применением льняной муки.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на III научно-практической конференции «Совершенствование качества и безопасности отечественных продуктов питания как важный аспект в развитии АПК в период кризиса» (Можайск, 2010); III Межведомственной научно-практической конференции с международным участием «Товароведение, экспертиза и технология продовольственных товаров» (Москва, МГУПП, 2010); четвертой Международной научно-практической конференции «Современное состояние и перспективы развития пищевой промышленности и общественного питания» (Челябинск, 2010); VIII Международной научно-практической конференции «Технологии и продукты здорового питания» (Москва, МГУПП, 2010), II Международной научно-практической конференции «Современная наука: теория и практика» (Ставрополь, 2011); Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Инновационные технологии в пищевой промышленности и агропромышленном комплексе» (Пенза, 2011); Международной научно-технической конференции «Инновационные технологии переработки продовольственного сырья» (Владивосток, 2011); III научно-практической конференции с международным участием «Управление реологическими свойствами пищевых продуктов» (Москва МГУПП, 2012); 26 Международном симпозиуме по реологии (Тверь, 2012); III Международной межвузовской конференции «Современные методы аналитического контроля качества и безопасности продовольственного сырья и продуктов питания» (Москва, МГУТУ, 2012); Всероссийском форуме молодых ученых и студентов МГУТУ им. К.Г. Разумовского (Москва, 2012).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 14 работ (из них 2 в рецензируемых журналах ВАК РФ), получен патент РФ №2462049.

Структура и объем диссертации.

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы. Материалы диссертации изложены на 108 листах машинописного текста, включая 18 таблиц, 39 рисунков. Список литературы содержит 263 наименования, в том числе зарубежных авторов.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности диссертационной работы в свете проблем, касающихся развития новых технологий в области разработки пищевых эмульсионных систем. Рассмотрена степень разработанности темы, определены цели и задачи исследования, показана научная новизна работы, отражено личное участие автора в разработке темы и апробация результатов исследования.

В Разделе I «Современные тенденции в разработке и производстве новых марок майонеза – введение растительных ингредиентов» показана

но, что поиск природных эмульгаторов и структурообразователей для различных соусов, в том числе и майонеза, которые отвечают требованиям безопасности и благотворно влияют на потребительские свойства продукта, выступает одной из приоритетных задач развития рынка майонезов в России.

Проанализированы и систематизированы сведения о пищевой и биологической ценности льняной муки, которая может влиять на физико-химические показатели майонезных композиций.

Представлена перспективность использования льняной муки в производстве пищевых эмульсий, что отвечает насущной потребности использования в питании продуктов пониженной энергетической и повышенной биологической ценности, т.е. питания, способствующего укреплению здоровья.

На основе проведенного анализа литературных источников сформулированы цель и задачи исследований.

В Разделе II «**Экспериментальная часть**» даны краткие характеристики объектов исследований, представлена схема проведения эксперимента, обоснован комплекс исследуемых показателей и изложены методы их определения. Исследования по теме диссертационной работы проводились в лаборатории кафедры «Технология продуктов питания и экспертиза товаров» ФГБОУ ВПО Московского государственного университета технологий и управления имени К.Г. Разумовского; в аккредитованном испытательном лабораторном центре «Биотест» Московского государственного университета прикладной биотехнологии; в лаборатории кафедры «Химия и технология высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева» ФГБОУ ВПО Московского государственного университета тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова.

Объектами исследований в настоящей диссертационной работе служили: масло подсолнечное рафинированное дезодорированное (ГОСТ Р 52465-2005); яичный желток (ГОСТ 53155-2008); сахар (ГОСТ Р 53396-2009); соль поваренная пищевая (ГОСТ Р 51574-2000); лимонная кислота (ГОСТ 908-2004); льняная мука (ТУ 9290-001-47022121-08); вода питьевая (ГОСТ Р 51232-98). Последовательность проведения этапов экспериментальных исследований, взаимосвязь объектов и методов исследований проиллюстрированы схемой проведения эксперимента (рисунок 1).

Для определения физико-химических, химических, микробиологических и органолептических показателей исследуемых объектов применялись общепринятые методики, лабораторное оборудование и измерительные приборы: органолептическую оценку проводили по ГОСТ Р 53104-2008, измерение влажности проводили с помощью анализатора влажности «MS-70» (фирма AND, Япония), белка, жира, золы, величину pH – общепринятыми методами; определение двойных связей осуществляли на приборе анализатор двойных связей (АДС-4М); размеры капель и ζ -потенциал пищевых эмульсий определяли методом лазерной спектроскопии на анализаторе для характеристики наночастиц Malvern Zetatest[®] Nano; для измерения вязкости структурированных систем использовали ротационный вискозиметр «Реотест RV-2» и «Contraves Rheomat RM 108»; вязкость пищевых эмульсий на основе водных рас-

творов льняной муки измеряли на вибровискозиметре «SV-10» (фирма AND, Япония) и ротационном вискозиметре (фирма Visco Basic Plus Fungilabs, Испания); ИК-спектры льняной муки определяли на спектрофотометре «EGUINOX-55» (фирма Bruker, Германия).

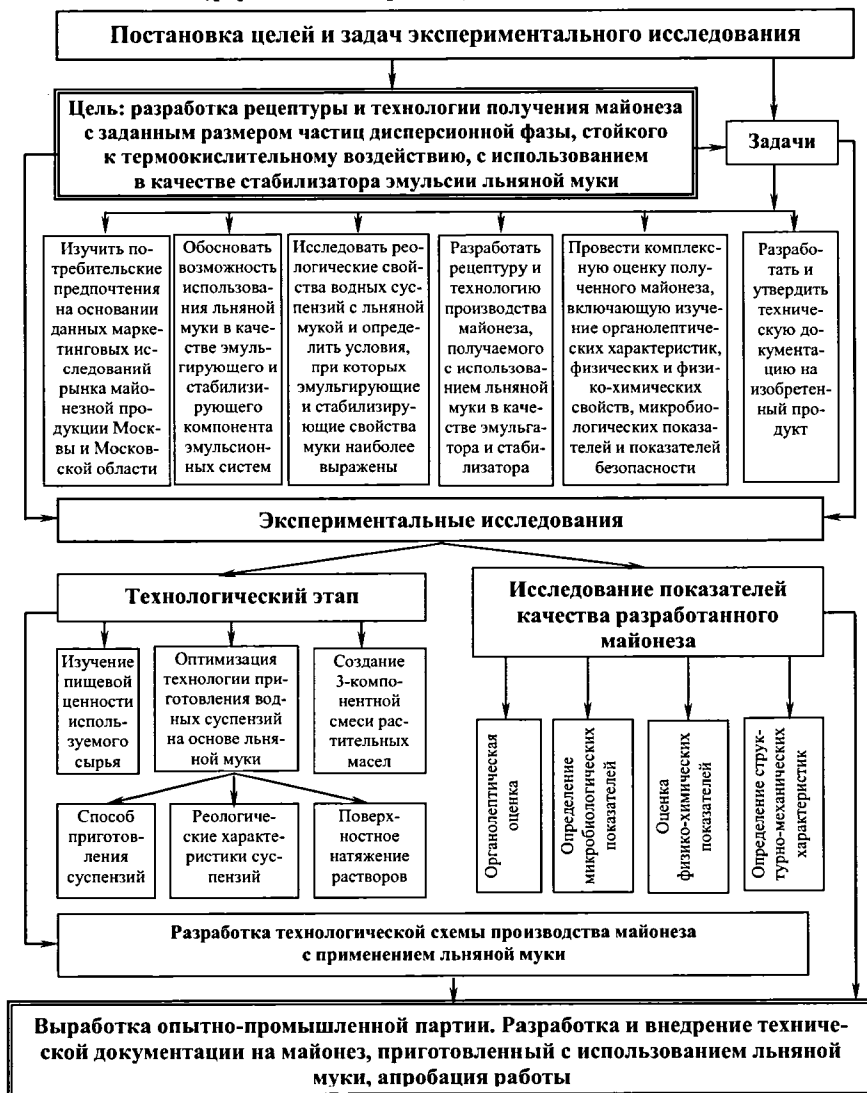


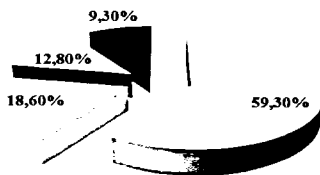
Рисунок 1 – Схема основных этапов исследования

В Разделе III представлены результаты собственных исследований и их обсуждение.

Маркетинговые исследования предпочтений потребителей майонезной продукции были проведены в магазинах розничной торговли продуктами питания (мини-маркет сети магазинов «Дикси», супермаркет «О'Кей», гастроном «Азбука вкуса»), расположенных в Москве и Московской области, с различной социальной ориентацией покупателей.

Респондентам были предложены анкеты, в которых следовало указать личные предпочтения к майонезным соусам и определить отношение к пищевым добавкам на основе природных и синтетических компонентов. Количество опрошиваемых составило 86 человек, из них 49 женщин и 37 мужчин различных возрастов (от 18 до 75 лет).

По результатам анкетирования было определено (рисунок 2), что более 59% респондентов отдают предпочтение продукции, произведенной с применением безопасных природных компонентов, в частности структурообразователей и эмульгаторов.



- Майонезы с природными стабилизаторами
- Майонезы с традиционными стабилизаторами
- Не употребляют майонез (диетические соображения)
- Не употребляют майонез по вкусовым предпочтениям

Рисунок 2 – Предпочтения резидентов в потреблении майонеза

Следует отметить, что более 12% респондентов не употребляют майонезную продукцию по диетическим соображениям, поскольку считают, что компоненты, входящие в состав соуса, могут оказывать негативное воздействие на организм. Следовательно, данная категория респондентов также готова будет употреблять в пищу майонезные соусы, если традиционно используемые эмульгаторы и загустители будут замещены природными аналогами, не оказывающими отрицательного воздействия на организм.

Исследование эмульгирующих и стабилизирующих свойств льняной муки. По результатам ИК-спектроскопии было определено, что льняная мука в своем составе содержит полярные группы различных полисахаридов и белковых молекул, которые поглощают в области 3400 см^{-1} и $1710-1745\text{ см}^{-1}$.

Наличие полярных групп в полисахаридных и белковых молекулах льняной муки позволяет предположить, что ее водные растворы обладают как поверхностно-активными, так и структурообразующими свойствами.

Согласно экспериментальным данным, представленным на рисунке 3, в водных суспензиях льняной муки имеет место уменьшение поверхностного

натяжения с увеличением количества льняной муки в водных растворах, причем для суспензий, полученных при $t=95^{\circ}\text{C}$, это уменьшение происходит в большей степени, чем для суспензий, полученных при $t=19^{\circ}\text{C}$.

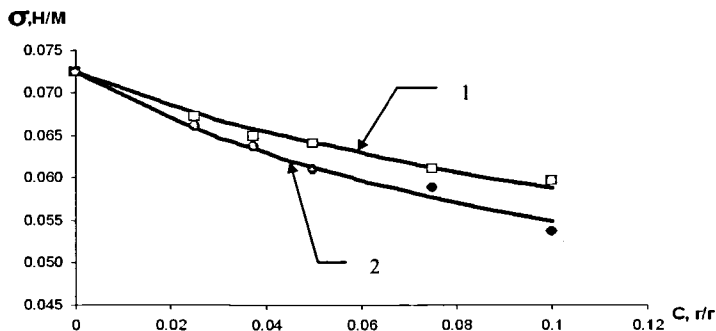


Рисунок 3 - Изотерма поверхностного натяжения водных суспензий льняной муки, полученных при $t=19^{\circ}\text{C}$ (1) и $t=95^{\circ}\text{C}$ (2), $t_{\text{исп.}}=20^{\circ}\text{C}$

Изменение поверхностного натяжения от концентрации льняной муки может быть выражено эмпирическим уравнением Б.А. Шишковского:

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - B \ln \left(\frac{C}{A} + 1 \right) \right), \quad (1)$$

где σ_0 – поверхностное натяжение растворителя при $t=20^{\circ}\text{C}$, B – константа мало зависящая от природы поверхностно-активного вещества, $1/A$ – константа, называемая удельной капиллярной постоянной, характерная для каждого поверхностно-активного вещества.

Как видно из данных, представленных в таблице 1, константа B мало зависит от способа приготовления водных суспензий льняной муки, в то время как $1/A$ в 1,419 больше для коллоидного раствора, полученного при 95°C , чем для раствора полученного при 19°C .

Таблица 1 – Значения констант уравнения Б.А. Шишковского

Способ получения водных суспензий льняной муки	$1/A$	B	r^2
Экспозиция в воде при $t=19^{\circ}\text{C}$	15.633	0.201	0.983
Экспозиция в воде при $t=95^{\circ}\text{C}$	22.176	0.209	0.985

r^2 – значения математической аппроксимации.

Таким образом, основное влияние на значение поверхностного натяжения оказывает способ приготовления водных суспензий льняной муки. Повышение температуры уменьшает σ , которое вызвано увеличением удельной капиллярной постоянной в уравнении Б.А. Шишковского. Согласно данным реологических исследований (рисунок 4) зависимость вязкости от концентрации для водных растворов льняной муки подчиняется экспоненциальному закону:

$$\eta = \eta_0 \exp(\alpha \cdot C) \quad (2)$$

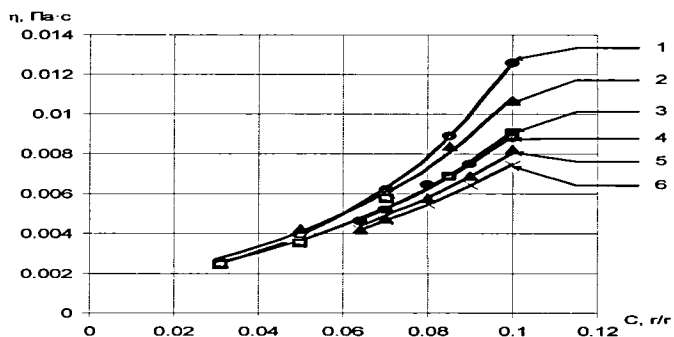


Рисунок 4 - Изменение вязкости водных суспензий льняной муки разных концентраций при следующих скоростях деформации: 1 – $\dot{\gamma} = 549 \text{ c}^{-1}$; 2 – $\dot{\gamma} = 842 \text{ c}^{-1}$; 3 – $\dot{\gamma} = 1290 \text{ c}^{-1}$ приготовление суспензии при 95°C ; 4 – $\dot{\gamma} = 549 \text{ c}^{-1}$; 5 – $\dot{\gamma} = 842 \text{ c}^{-1}$; 6 – $\dot{\gamma} = 1290 \text{ c}^{-1}$ приготовление суспензии при 19°C

Значения коэффициентов уравнения 2 представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Зависимость значений коэффициентов уравнения 2 от способа приготовления водного раствора льняной муки

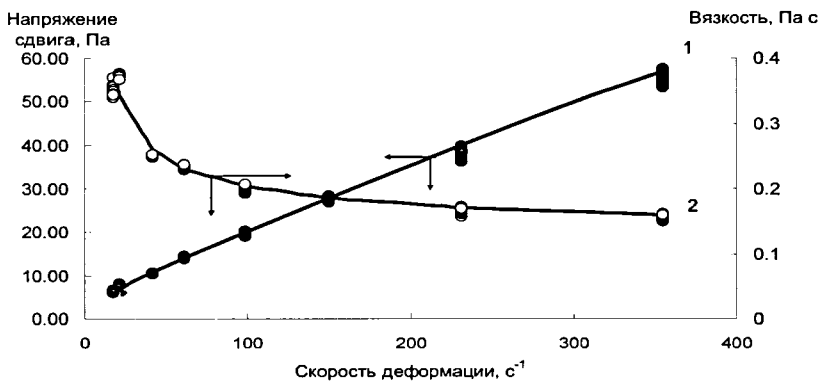
Способ приготовления водного раствора льняной муки	Скорость деформации $\dot{\gamma}, \text{c}^{-1}$	Вязкость растворителя $\eta_0, \text{Па}\cdot\text{с}$	α	r^2
Выдерживание в воде при $t=19^\circ\text{C}$	549	0.00121	23.37	0.99
	842	0.00151	19.69	0.98
	1290	0.00145	18.42	0.99
Выдерживание в воде при $t=95^\circ\text{C}$	549	0.00152	17.64	0.99
	842	0.00151	16.75	0.99
	1290	0.00152	15.95	0.99

Как видно из данных, представленных в таблице 2, значения вязкости η_0 примерно соответствуют значению вязкости дисперсионной среды (H_2O). Значения коэффициента α уменьшаются как с увеличением скорости деформации, так и с уменьшением температуры. Увеличение скорости деформации приводит к разрушению структуры, сформированной в водном растворе льняной муки, и показатель α отражающий взаимодействие между частицами дисперсной фазы, уменьшается с увеличением скорости деформации.

Увеличение вязкости водных растворов льняной муки, полученных при $t=95^\circ\text{C}$, по отношению к вязкости растворов, полученных при 19°C , связано с более полным растворением полимерной составляющей льняной муки, неразтворимой в холодной воде.

Устойчивость эмульсии масла в присутствии льняной муки определяется не только её поверхностно-активными свойствами, но и способностью образовывать структуру в водных растворах. О структурно-механических

свойствах эмульсии в присутствии льняной муки можно судить по её реологическим свойствам. Согласно данным, представленным на рисунке 5, видно, что эмульсия является сложным реологическим телом с характером течения, отличным от ньютоновского.



**Рисунок 5 - Кривая течения 67% эмульсии масла в водной суспензии льняной муки (10%), температура эксперимента 23°C,
1 – изменение напряжения сдвига;
2 – изменение вязкости, от скорости деформации**

Функциональная зависимость изменения напряжения сдвига от скорости деформации может быть описана для данного случая эмпирическим уравнением Баркли-Гершеля (3):

$$\tau = \tau_0 + B \cdot \dot{\gamma}^n, \quad (3)$$

где τ , τ_0 – напряжение сдвига и предельное напряжение сдвига соответственно; B – коэффициент консистенции; n – индекс течения.

Уравнение Баркли-Гершеля с рассчитанными константами и величиной достоверности полученных результатов $r^2 = 0.999$ представлено ниже:

$$\tau = 2.89 + 0.29 \cdot \dot{\gamma}^{0.89}. \quad (4)$$

Как видно из уравнения 4, предел текучести для эмульсии составил 2.89 Па, а зависимость напряжения сдвига от скорости деформации имеет сложный степенной вид, что позволяет сделать вывод о неидеально пластическом течении и о наличии структуры в полученной эмульсии.

В работе исследована стойкость водной эмульсии растительного масла с использованием в качестве стабилизатора льняной муки при хранении в течение 6 часов при $t=25^\circ\text{C}$ (рисунок 6). Видно, что с увеличением времени экспозиции имеет место увеличение размеров частиц масла, что связано с коалесценцией капель. Однако даже при 4-часовой экспозиции эти изменения незначительны.

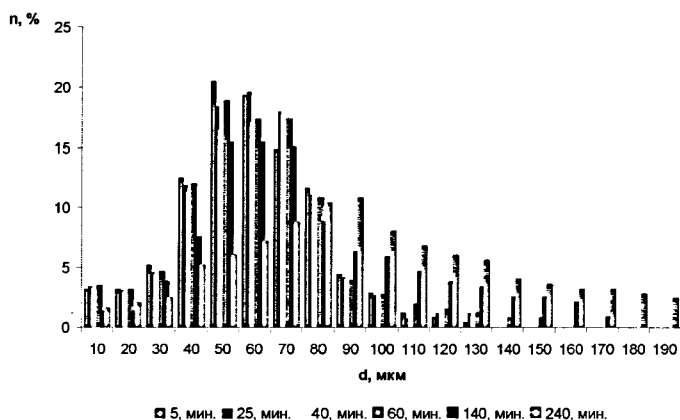


Рисунок 6 - Гистограммы распределения частиц 6%эмульсии масла по размерам в водной суспензии льняной муки при разных временах экспозиции $t=25^{\circ}\text{C}$

Наличие структуры, а также поверхностно-активные свойства водных суспензий льняной муки обеспечивают устойчивость данной эмульсии во времени, что позволяет использовать льняную муку в качестве эмульгатора и структурообразователя пищевых эмульсий.

Разработка рецептуры и технологии производства майонеза с льняной мукой. Согласно проведенным исследованиям установлено, что оптимальное введение льняной муки соответствует 0,71% (вес). Рецептуры майонезных композиций представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Состав майонезных композиций с использованием льняной муки (опыт 1), с тройной смесью растительных масел и льняной мукой (опыт 2) и без использования льняной муки (контроль)

Ингредиент	Содержание в 100 г соуса, г		
	Опыт 1	Опыт 2	Контроль
Масло подсолнечное рафинированное и дезодорированное	64.67	51.73	65.4
Масло льняное нерафинированное	-	6.47	-
Масло расторопши пятнистой нерафинированное	-	6.47	-
Яичный желток	4.93	4.93	5.26
Сахар	3.36	3.36	3.49
Соль	0.81	0.81	1.00
Лимонная кислота	0.60	0.60	0.70
Льняная мука	0.71	0.71	-
Вода	24.92	24.92	24.15

Технологическая схема получения майонезной композиции с льняной мукой представлена на рисунке 7.

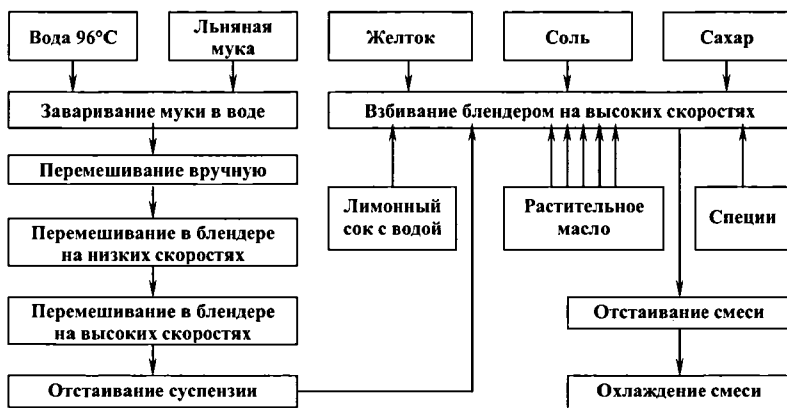


Рисунок 7 – Технологическая схема приготовления майонеза повышенной биологической ценности

Исследование физико-химических свойств, микробиологических показателей и показателей безопасности майонеза. Показано, что введение льняной муки в майонезную композицию увеличивает вязкость, а также предельное напряжение сдвига. Течение имеет реологически сложный характер, а зависимость напряжения сдвига от скорости деформации может быть описана эмпирическим уравнением Баркли-Гершля с хорошей аппроксимацией (рисунок 8, таблица 4).

$$\tau = \tau_0 + B \cdot \dot{\gamma}^n \quad (5)$$

τ , Па

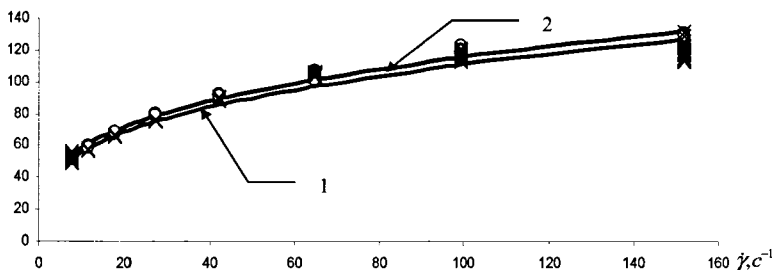


Рисунок 8 - Реологические свойства майонеза без льняной муки (1) и с льняной мукой (2)

Таблица 4 - Значения параметров уравнения 5

Содержание льняной муки на 100 г продукта	0	0.71
τ_0 , Па	4.934	7.959
B	24.191	23.910
n	0.322	0.325
r^2	0.978	0.985

Поскольку применение майонеза не ограничивается использованием только в качестве холодной заправки, но и возможно его добавление в блюда, подвергающиеся тепловой обработке, необходимо было исследовать реологические свойства полученного майонеза при термическом воздействии.

Согласно проведенному исследованию (рисунок 9) изменений вязкости в майонезе при температурном воздействии кинетика изменения структуры материала имеет экстремальный характер, уменьшение вязкости в начальный период при повышении температуры до 50÷55°C в дальнейшем нивелируется её ростом до первоначального значения, что может быть объяснено денатурацией белков, присутствующих в майонезной композиции, при достижении стационарной температуры 74.5°C имеет место коалесценция капель масла в эмульсии. Согласно данным таблицы 5, константа скорости коалесценции (константа скорости изменения вязкости) для майонеза с льняной мукой выше, чем для контрольного образца, что свидетельствует о более быстрой коагуляции в этой системе в начальный момент времени. Однако впоследствии уменьшение вязкости для майонеза с льняной мукой происходит в меньшей степени, чем для контрольного образца. Поэтому вязкость майонеза с льняной мукой после окончания коалесценции будет выше, чем у традиционного, т.е. он будет более структурирован, и менее разрушаться при температурном воздействии.

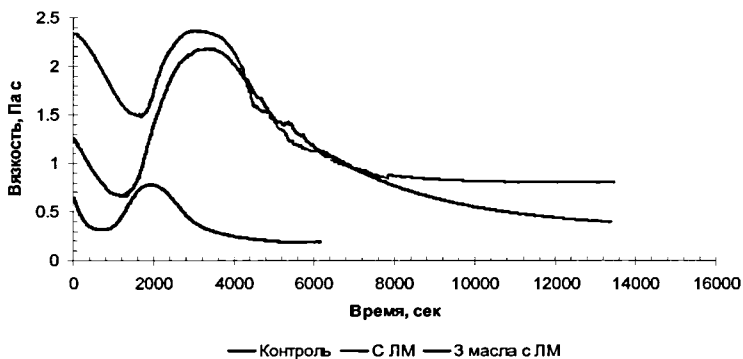


Рисунок 9 – Кинетика изменения вязкости майонеза при $t=74.5^{\circ}\text{C}$

Таблица 5 – Кинетические параметры коалесценции

Параметры	Контрольный образец	Майонез с льняной мукой	Майонез с льняной мукой 3 масла
η_0 , Па·с	2.27066	2.33877	0.32338
η_{∞} , Па·с	0.31996	0.80223	0.18291
k , сек ⁻¹	0.000327	0.000737	0.001139
r^2	0.994	0.993	0.995

Следует отметить, что введение льняной муки в майонезную композицию не всегда приводит к увеличению вязкости и прочности структуры. Так, например, в майонезной композиции, составленной на основе купажа из трех

масел (подсолнечного, льняного и рапсового), введение льняной муки приводит к ослаблению структурно-механических свойств по отношению не только к контрольному образцу, но и к образцам, полученным с льняной мукой на основе одного масла (рисунок 9).

Прочностные свойства эмульсий определяются силой контакта между частицами дисперсной фазы, а также количеством контактов. Методом лазерной спектроскопии было установлено (рисунок 10), что введение льняной муки в майонезную композицию изменяет распределение частиц по размерам, а также увеличивает ζ -потенциал.

Intensity %

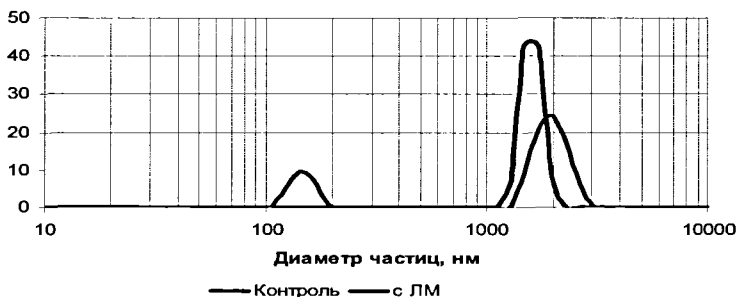


Рисунок 10 – Распределение частиц масла по размерам

Согласно данным, представленным на рисунке 10, видно, что распределение частиц масла по размерам в майонезной композиции с льняной мукой имеет бимодальный характер. Появляются частицы меньшего размера, что позволяет увеличить количество контактов между частицами масла и в результате этого растет прочность майонезной композиции. Показано, что ζ -потенциал частиц масла у майонеза с льняной мукой ($\zeta = -27,0$ mV) выше, чем у контрольного майонеза ($\zeta = -15,5$ mV). Вследствие этого процессы термической коагуляции для майонезной композиции с льняной мукой идут в меньшей степени, чем для контрольного майонеза.

Структурно-реологические характеристики майонезов с льняной мукой и без неё, хранившихся при температуре $19 \pm 20^\circ\text{C}$ и $4 \pm 7^\circ\text{C}$, представлены на рисунках 11-12. Характер реологических кривых течения майонезов, показывающий изменение эффективной вязкости $\eta_{эф}$ от градиента скорости, сохраняется и может быть описан эмпирическим уравнением Оствальда де-Вилля:

$$\eta_{эф} = B \cdot \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_1} \right)^m \quad (6)$$

где B – коэффициент, численно равный эффективной вязкости при градиенте скорости $\dot{\gamma} = 1 \text{ c}^{-1}$; $\dot{\gamma}_1$ – единичный градиент скорости, c^{-1} ; m – темп разрушения структуры.

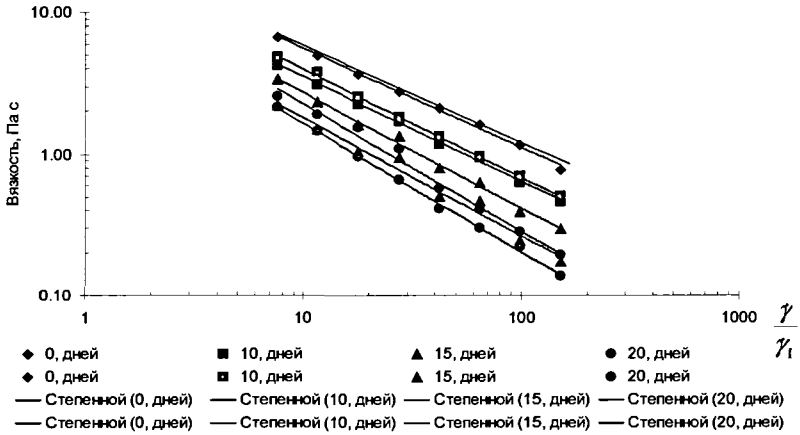


Рисунок 11 - Кривые течения майонеза без льняной муки в процессе хранения, $t_{\text{хр.}} = 4+7^{\circ}\text{C}$ (синий цвет), $t_{\text{хр.}} = 18+20^{\circ}\text{C}$ (красный цвет) температура определения вязкости 20°C

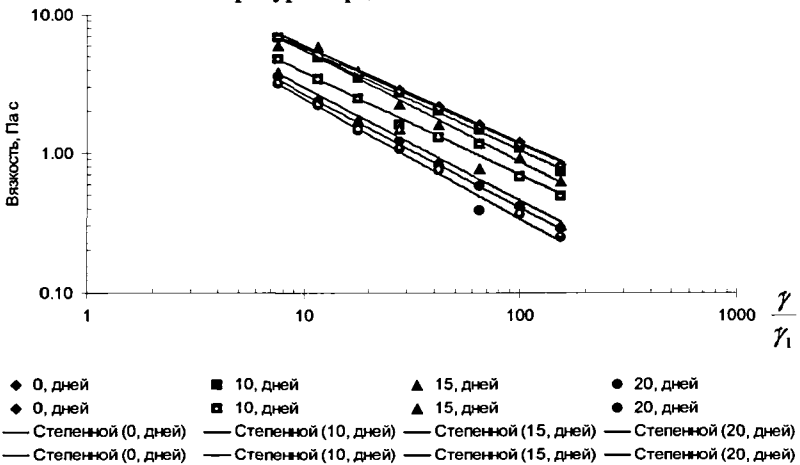


Рисунок 12 - Кривые течения майонеза с льняной мукой в процессе хранения: $t_{\text{хр.}} = 4+7^{\circ}\text{C}$ (синий цвет), $t_{\text{хр.}} = 18+20^{\circ}\text{C}$ (красный цвет) температура определения вязкости 20°C

Следует отметить, что при хранении майонезов имеет место уменьшение вязкости, особенно для майонезов, хранившихся при температуре $18+20^{\circ}\text{C}$. В процессе хранения возникает дестабилизация структуры майонезов, что является результатом микробиологических процессов.

Анализ данных, представленных на рисунках 11-12, показывает, что в процессе хранения майонезов с льняной мукой при температуре 4+7 °С эффективная вязкость в течение первых 15 суток хранения меняется незначительно. Темп разрушения структуры (m) также минимален в течение всего времени испытания по отношению к m майонеза без льняной муки при температуре хранения 4+7 °С (таблица 6).

В дальнейшем после 15 суток хранения темп разрушения структуры меняется незначительно. В то время как для майонеза без льняной муки темп разрушения структуры увеличивается.

Увеличение температуры хранения до 18+20°С для майонеза с льняной мукой и без нее приводит к росту темпа разрушения структуры (таблица 6), но даже в этом случае при хранении в течение 20 дней параметр m для майонеза с льняной мукой меньше, чем для майонеза без льняной муки при температурах хранения 4+7 °С и 18+20°С.

Таблица 6 – Значения параметров уравнения 6 в зависимости от дней хранения

Срок хранения, дней	Температура хранения, °С	Содержание льняной муки, %	b	m	r^2
0	4+7	0	27.761	0.697	0.996
	18+20	0	27.761	0.697	0.996
	4+7	0.71	28.016	0.691	0.999
	18+20	0.71	28.016	0.691	0.999
10	4+7	0	19.025	0.735	0.996
	18+20	0	22.675	0.759	0.990
	4+7	0.71	28.991	0.721	0.998
	18+20	0.71	20.888	0.739	0.988
15	4+7	0	17.471	0.811	0.995
	18+20	0	12.188	0.831	0.982
	4+7	0.71	35.545	0.807	0.982
	18+20	0.71	19.660	0.819	0.987
20	4+7	0	17.741	0.897	0.987
	18+20	0	13.261	0.907	0.998
	4+7	0.71	17.772	0.823	0.996
	18+20	0.71	18.266	0.869	0.988

Растительные жиры содержат ряд непредельных жирных кислот (линолеовую, линоленовую, арахионовую), имеющих большое физиологическое значение. Эти же непредельные кислоты делают растительные жиры малоустойчивыми при тепловой обработке. Поэтому употребляют эти масла для приготовления холодных блюд обычно без тепловой обработки. Окисление непредельных связей, содержащихся в растительных маслах, при повышенных температурах практически не исследовалось.

Изменение количества двойных связей по ходу эксперимента отражено на рисунке 13.

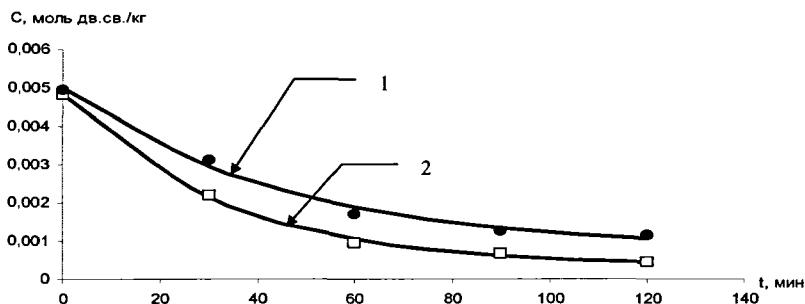


Рисунок 13 – Кинетика изменения содержания двойных связей в майонезе без льняной муки (1) и с льняной мукой (2) $t=75^{\circ}\text{C}$

Кинетика этого процесса может быть представлена уравнением первого порядка:

$$C = C_{\infty} + (C_0 - C_{\infty}) \cdot e^{-kt}, \quad (7)$$

где C_0 , C_{∞} – концентрации двойных связей в начальный и конечный момент времени, k – константа процесса, t – время реакции.

Методами нелинейного регрессионного анализа были определены константы уравнения (таблица 7).

Таблица 7 – Значения констант уравнения кинетики окисления майонеза

Параметры уравнения	Содержание льняной муки на 100 г продукта	
	0	0.71
C_0 , моль дв. св./кг	0.004841	0.004994
C_{∞} , моль дв. св./кг	0.000323	0.000741
k , мин ⁻¹	0.031000	0.022000
r^2	0.998000	0.993000

Из анализа кривых кинетики изменения двойных связей в майонезных композициях (рисунок 13) и данных таблицы 7 следует, что константа скорости термического окисления в майонезе без льняной муки в 1,4 раза больше, чем в майонезе, содержащем льняную муку. Таким образом, введение льняной муки увеличивает стойкость майонезных композиций к термическому окислению.

В работе исследовался процесс удаления влаги из майонезных композиций, рецептурный состав которых отличается содержанием льняной муки.

Кинетику процесса удаления влаги изучали на анализаторе влажности MS-70 при различных температурах, полученные результаты фиксировались на дисплее компьютера программой «WinCT-Moisture» для Windows в реальном времени. Скорость удаления влаги может быть представлена следующим уравнением:

$$-\frac{dW}{d\tau} = k \cdot (W - W_{\infty}), \quad (8)$$

где W – содержание влаги в майонезной композиции в г (H₂O)/г(сухого вещества); W_{∞} – содержание влаги в майонезной композиции в г (H₂O)/г (сухого вещества) при бесконечном времени τ (сек). После интегрирования уравнение 8 принимает следующий вид:

$$W = W_{\infty} + (W_0 - W_{\infty}) \cdot e^{-k\tau}, \quad (9)$$

где W_0 – содержание влаги в майонезной композиции в г (H₂O)/г (сухого вещества) при времени $\tau=0$ сек. Методами нелинейного регрессионного анализа были определены константы уравнения 9 для кинетики процесса удаления воды из майонезной композиции с льняной мукой (таблица 8) и майонезной композицией без льняной муки (таблица 9).

Таблица 8 - Кинетические константы процесса удаления воды из майонезной композиции с льняной мукой

t, °C	40	100	120	170
W ₀ , г (H ₂ O)/г (сухого вещества)	0.3965	0.3965	0.3965	0.3965
W _∞ , г (H ₂ O)/г (сухого вещества)	0.1314	0.0084	0.0037	0.0010
k, ссек ⁻¹	0.0012	0.0053	0.0123	0.0353
r ²	0.9720	0.9780	0.9980	0.9790

Таблица 9 - Кинетические константы процесса удаления воды из майонезной композиции без льняной муки

t, °C	40	100	120	170
W ₀ , г (H ₂ O)/г (сухого вещества)	0.3406	0.3406	0.3406	0.3406
W _∞ , г (H ₂ O)/г (сухого вещества)	0.2116	0.1015	0.0544	0.0031
k, ссек ⁻¹	0.0022	0.0095	0.0240	0.0398
r ²	0.9960	0.9750	0.9720	0.9980

Из данных, представленных в таблицах 8 и 9, видно, что k – константа, характеризующая кинетический процесс удаления влаги, меньше для майонезной композиции с льняной мукой, чем для майонеза без неё. Это означает, что вода, находящаяся в майонезе, вступает в сложное взаимодействие с полярными группами белков и углеводов, присутствующих в исследуемых объектах. Для майонезной композиции с льняной муки это взаимодействие больше, чем для майонеза без неё.

Из данных, представленных на рисунке 14, видно, что изменение k от $1/T$ (T – значение температуры в абсолютной шкале измерений) в логарифмических координатах имеет линейный характер и изменение константы от температуры для кинетического процесса удаления влаги из майонеза с льняной мукой и майонеза без неё может быть представлено уравнением Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (10)$$

где E – энергия активации кинетического процесса удаления влаги; R – универсальная газовая постоянная, равная 8.31 Дж/(моль·К).

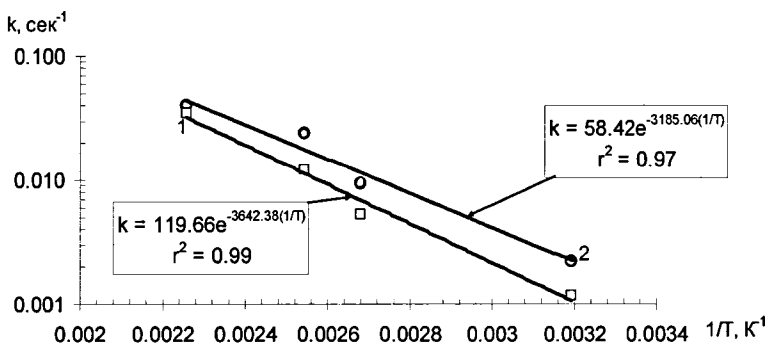


Рисунок 14 - Зависимость константы процесса удаления влаги от 1/T.
1 – майонезная композиция с льняной мукой,
2 – майонезная композиция без льняной муки

Из данных рисунка 14 были определены энергии активации сушки льняной муки и пшеничной (таблица 10).

Таблица 10 - Значения энергии активации сушки майонезных композиций с льняной мукой и без неё

Наименование	Е, кДж/моль
Майонезная композиция с льняной мукой	30.28
Майонезная композиция без льняной муки.	26.48

Таким образом, для удаления влаги из майонезной композиции с льняной мукой требуется больше энергии, чем для майонезной композиции без неё, что свидетельствует о более сильном взаимодействии полярных компонентов пищевой системы с влагой именно в майонезе с льняной мукой.

Микробиологические показатели и показатели безопасности майонеза с льняной мукой были оценены в аккредитованной лаборатории «Биотест». Результаты испытаний представлены в таблицах 11 и 12.

Таблица 11 – Микробиологические показатели майонеза с льняной мукой

Наименование показателя. Допустимый уровень содержания (СанПиН 2.3.2.1078-01)		БГКП (колиформы)	Патогенные, в т.ч. саль- монеллы	Дрожжи	Плесени	
						не допуска- ется в 0,1 г
Содержание льняной муки на 100 г продукта	0	Свежеприготовленный	не обнаружены	не обнаружены	менее 10 КОЕ/г	менее 50 КОЕ/г
	0.71		не обнаружены	не обнаружены	менее 10 КОЕ/г	менее 50 КОЕ/г
	0	Срок хранения – 30 суток	не обнаружены	не обнаружены	менее 10 КОЕ/г	менее 50 КОЕ/г
	0.71		не обнаружены	не обнаружены	менее 10 КОЕ/г	менее 50 КОЕ/г

Таблица 12 – Показатели безопасности майонеза с льняной мукой

Наименование показателя. Допустимый уровень содержания (СанПиН 2.3.2.1078-01)			Токсичные элементы				Пестициды	
			Сви- нец, мг/кг	Мышь- як, мг/кг	Кад- мий, мг/кг	Рту- ть, мг/кг	ГХЦГ- изоме- ры	ДДТ и его метабо- литы
Майонез			не бо- лее 0.3	не более 0.1	не более 0.05	не бо- лее 0.05	не более 0.05	не более 0.1
			Содержание льняной муки на 100 г продукта	0	Фактическое содержание в майонезе	0.038	0.019	0.006
	0.71	0.038	0.019	0.006		0.003	менее 0.05	менее 0.1

Из данных таблиц 11 и 12 следует, что полученный майонез соответствует требованиям безопасности по микробиологическим показателям, содержанию токсичных веществ и пестицидов (СанПиН.2.3.2.1078-01).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнено комплексное исследование, включающее разработку технологии производства майонезной композиции с льняной мукой. Показаны перспективы создания эмульсионных продуктов, стабилизированных льняной мукой.

Итоги выполненных исследований представлены в следующих **выводах**:

1. В результате анализа современного рынка майонезной продукции в России, а также изучения способов производства майонезов было установлено, что необходимо искать альтернативные структурообразователи и эмульгаторы для майонезов.

2. Доказано, что льняная мука снижает поверхностное натяжение системы за счет содержащихся в ней функциональных групп. Показано, что нагрев водной суспензии льняной муки увеличивает поверхностную активность в 1,5 раза по отношению к водной суспензии, полученной при нормальных условиях.

3. Изучены реологические свойства водных суспензий с льняной мукой. Доказано, что наибольшую вязкость имеют суспензии, полученные в водных растворах при температуре 95°C.

4. Разработана рецептура и технология производства майонеза, получаемого с использованием льняной муки в качестве эмульгатора и стабилизатора.

5. Проведена комплексная оценка полученного майонеза, включающая изучение органолептических характеристик, физических и физико-химических свойств, микробиологических показателей и показателей безопасности.

6. На основании проведенных исследований разработана научно обоснованная технология и рецептура производства майонеза с льняной мукой, а также техническая документация: ТУ 9143-022-397846-73-12 на майонез «Гурман». Фирмой выпущена опытная партия.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы:

Разработанная технология производства майонеза, получаемого с использованием льняной муки в качестве эмульгатора и стабилизатора, позволит направленно влиять на формирование в межфазном слое частиц как структурно-механического, так и электростатического фактора стабилизации жидких эмульсий.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ

1. Добржицкий А.А. Реологические характеристики трехкомпонентной смеси растительных масел [Текст]/ Е.А. Ключина, С.В. Николаева, Е.В. Грузинов, Т.В. Шлёнская, А.А. Добржицкий// Хранение и переработка сельхозсырья. 2007. № 10.
2. Добржицкий А.А. Применение льняной муки в качестве эмульгатора и загустителя пищевых эмульсий [Текст]/ А.А. Добржицкий, А.М. Евтушенко, И.Г. Крашенинникова// Пищевая промышленность. 2012. № 8. – С. 61-62.

Статьи и материалы конференций

3. Добржицкий А.А. Кинетика процесса удаления связанной воды из льняной и пшеничной муки [Текст]/А.М. Евтушенко, А.А. Добржицкий, И.Г. Крашенинникова //Сб. материалов III Межведомственной научно-практической конференции с международным участием «Товароведение, экспертиза и технология продовольственных товаров», 14-15 апреля 2010. – М.: МГУПП, 2010. – С. 188-193.
4. Добржицкий А.А. Активационный характер сушки льняной и пшеничной муки [Текст]/ А.А. Добржицкий, А.М. Евтушенко, И.Г. Крашенинникова //Сб. научных трудов III научно-практической конференции «Совершенствование качества и безопасности отечественных продуктов питания как важный аспект в развитии АПК в период кризиса». Выпуск 3. Можайск, 27 апреля 2010. – Можайск, 2010. – С. 50-53.
5. Добржицкий А.А. Реологические свойства водных суспензий льняной муки [Текст]/ А.М. Евтушенко, А.А. Добржицкий, И.Г. Крашенинникова //Сб. материалов VIII Международной научно-практической конференции «Технологии и продукты здорового питания», 19 октября 2010, т. «Функциональные пищевые продукты».– М.: МГУПП, 2010. – С. 80-84.
6. Добржицкий А.А. Поверхностно-активные свойства коллоидных систем на основе льняной муки [Текст]/ А.М. Евтушенко, А.А. Добржицкий, И.Г. Крашенинникова // Сб. материалов Четвертой Международной научно-практической конференции «Современное состояние и перспективы развития пищевой промышленности и общественного питания», 22-23 октября 2010. – Челябинск, 2010. – С. 107-110.
7. Добржицкий А.А. Поверхностная активность водных дисперсий льняной муки [Текст]/ А.М. Евтушенко, А.А. Добржицкий, И.Г. Крашенинникова //Материалы II Международной научно-практической конференции «Со-

- временная наука: теория и практика», т.2 Естественные и технические науки, 22 декабря 2011. – Ставрополь, 2011. – С. 106-108.
8. Добржицкий А.А. Влияние концентрации льняной муки на поверхностное натяжение ее водных суспензий [Текст]/ А.А. Добржицкий, А.М. Евтушенко, И.Г. Крашенинникова // Материалы Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Инновационные технологии в пищевой промышленности и агропромышленном комплексе». – Пенза, 2011. – С. 49-52.
 9. Добржицкий А.А. Современный рынок майонезов в России [Текст]/ А.А. Добржицкий //Сб. материалов Международной научно-технической конференции «Инновационные технологии переработки продовольственного сырья». – Владивосток, 2011. – С. 271.
 10. Добржицкий А.А. Влияние температуры на вязкость пищевых эмульсий [Текст]/ А.А. Добржицкий, А.М. Евтушенко, И.Г. Крашенинникова //Сб. трудов III научно-практической конференции с международным участием «Управление реологическими свойствами пищевых продуктов», 16-17 ноября 2012 г. – М.: МГУПП, 2012. – С. 128-132.
 11. Добржицкий А.А. Структурные изменения в майонезе при температурном воздействии [Текст]/ А.А. Добржицкий, А.М. Евтушенко, И.Г. Крашенинникова // Сб. материалов 26 симпозиума по реологии. 10-15 сентября 2012 года – Тверь, 2012. – С. 64-65.
 12. Добржицкий А.А. Термическое окисление майонеза [Текст]/ А.А. Добржицкий, А.М. Евтушенко, И.Г. Крашенинникова //Сб. материалов III международной межвузовской конференции «Современные методы аналитического контроля качества и безопасности продовольственного сырья и продуктов питания», 28 ноября 2012 г. – М.: МГУТУ, 2012. – С. 86-88.
 13. Добржицкий А.А. Роль структурно-механического и электростатического факторов стабилизации майонезных эмульсий в присутствии льняной муки [Текст]/ А.А. Добржицкий// Доклад на V Всероссийском форуме молодых ученых и студентов МГУТУ им. К.Г. Разумовского. Москва, 20-24 мая 2013 г.

Патенты на изобретения

14. Пат. 2462049 Российская Федерация, МПК А 23 L 1/24. Майонез [Текст]/ Добржицкий А.А., Евтушенко А.М., Крашенинникова И.Г., Грузинов Е.В.; заявитель и патентообладатель Добржицкий А.А. - №2011144651; заявл. 07.11.2011; опубл. 27.09.2012, Бюл. №27 – С.