

Даний винахід стосується целюлозних оболонок, або армованих, або ні, здатних переносити колір начиненому продукту в них. Такі оболонки містять харчовий барвник, здатний до переносу у начинений продукт під час обробки. Даний винахід також стосується способу одержання оболонки та начиненого продукту в указаній оболонці.

ПЕРЕДУМОВИ СТВОРЕННЯ ВІНАХОДУ

Виробники ковбас та інших начинених продуктів мають потребу у наданні своїм продуктам привабливого зовнішнього вигляду для споживачів. Колір є дуже важливим аспектом, і у ковбасах отриманий колір буде залежати від типу емульсії та м'яса, що застосовується, умов обробки та того, чи піддавали їх обробці димом, чи ні.

Наприклад, традиційно ковбаси забарвлювалися шляхом застосування натурального диму у газоподібній формі або також шляхом розпилення або занурення у коптільну рідину від деревини. У залежності від умов та типу копчення, ковбаси одержують коричневого кольору, у діапазоні від дуже світло-бежевих тонів до дуже темних тонів, майже чорних.

На деяких ринках звичайним є фарбування поверхні ковбаси шляхом нанесення харчового барвника. Наприклад, на Філіппінах є дуже розповсюдженим споживання ковбас з дуже інтенсивним червоним кольором, якого досягають шляхом нанесення синтетичного барвника спеціального червоного (E-129). Окрім червоного кольору, на інших ринках, таких як у США та Австралії, також одержують ковбаси оранжевого кольору шляхом нанесення синтетичного барвника жовтого «заходу сонця» (E-110). Але одним з основних недоліків застосування синтетичних барвників є те, що після переносу на поверхню ковбаси вони мають тенденцію до просочування крізь поверхню та переміщення з поверхні до центру ковбаси. Така міграція є небажаною, оскільки споживач віддає перевагу тому, що лише шкірка поверхні згорнутого білку є забарвленою, а не внутрішня частина ковбаси. Крім того, коли застосовуються суміші цих синтетичних барвників, така міграція може виникати з різними значеннями швидкості та у різному ступені, що у такий спосіб забезпечує хроматографічний ефект, за якого ковбаса у перетині може мати різні забарвлені кільця. Іншим обмеженням застосування цих синтетичних барвників є те, що у багатьох країнах їх застосування для забарвлення м'ясних продуктів не дозволяється.

З іншого боку, у Бразилії дуже популярним є занурення ковбас, як тільки вони приготовані та очищені, у розчин аннато у його водорозчинній формі (норбіксин) для отримання червоно-оранжевого кольору. Отримане забарвлення буде залежати від концентрації барвника, часу занурення та температури. Цей водорозчинний барвник закріплюється на поверхні ковбаси шляхом другого занурення у кисле середовище, зазвичай у розчин фосфорної кислоти.

Цей спосіб має багато недоліків, таких як потреба у капіталовкладеннях у технічні засоби для нанесення барвника (резервуари, конвеєрні стрічки, фільтри, серед іншого), технічне обслуговування та витрати енергії, до яких слід додати витрату аннато та інших інгредієнтів і вартість обробки стічних вод з відповідними слідами. Крім того, ковбаси мають слабо помітні відмінності у кольорі через складність у забезпеченні однакового часу витримання та здатності забарвлювати між днями.

Аналогічно, у Чилі продається тип ковбаси, який називається "Sureña", який також має червоно-оранжевий колір, але у цьому випадку в результаті додавання водорозчинного аннато у фаршеву емульсію, що призводить до небажаного забарвлення всередині начиненого продукту. Таке забарвлення всієї фаршевої емульсії передбачає більш високу вартість, ніж поверхнєве забарвлення ковбаси, оскільки необхідно застосовувати набагато більшу кількість аннато, який також надає небажаний смак продукту. Іншим недоліком у цій практиці є те, що вона надає ковбасі дуже ненатурального зовнішнього вигляду, оскільки вся внутрішня частина ковбаси має штучний колір, що викликає недовіру та не подобається споживачам.

Нарешті, слід відзначити, що є велика схильність серед споживачів на більш розвинених ринках до уникання застосування синтетичних барвників та заміщення їх барвниками натурального походження, такими як аннато, який являє собою барвник, екстрагований із насіння аннато, і який застосовувався з давніх часів корінними американцями.

У декількох патентах описуються способи забарвлення оболонок для начинених продуктів, які відповідно здатні переносити вказаний барвник на поверхню ковбаси під час способів начинення та приготування.

Найбільш поширений спосіб одержання вказаних забарвлених оболонок являє собою просочення целюлозного гелю шляхом його пропускання через резервуар, який містить розчин барвника, як описано у патентах US 2477767 та US 2477768 (Remer et al.). Ця методологія мала проблеми щодо гетерогенності просочування барвником, як описано у патенті US 2521101 (Thor et al.). У патенті US 2521101 пропонують одержувати рівномірно забарвлену оболонку за допомогою простого способу, який поліпшує робочі показники виготовлення, такого як нанесення барвника та гліцерину у ванні, рН якої регулюють у діапазоні 7,5-9,5, перед висушуванням целюлозного гелю. Для запобігання втратам виходу, коли необхідно знову одержувати прозорі оболонки, пропонується застосування резервуару з гліцерином перед резервуаром з гліцерином та барвником, який являє собою пересувний контейнер, який будуть розмішувати лише коли необхідно отримувати забарвлені оболонки. Отже, немає необхідності у спустошенні резервуару з гліцерином та барвником, його очищенні та додаванні чистого гліцерину під час одержання прозорих оболонок, що у такий спосіб зберігає час виготовлення. Якщо необхідно виготовляти забарвлені оболонки, пересувний резервуар з гліцерином та барвником знову розмішують між резервуаром з гліцерином та сушаркою. Хоча колір є більш рівномірним, необхідно брати до уваги варіації кольору, які виникають через рН у більшості барвників, тому треба застосовувати відповідну суміш, яка надає бажаний колір за рН резервуару. У патенті надані приклади оболонок оранжевого та вишневого кольору, які переносять колір ковбасі рівномірно.

Цей спосіб був пізніше вдосконалений за допомогою патенту на винахід US 3438071 (Clark et al.), у якому описана проста система контролю рівню резервуару, який містить барвник та гліцерин. З цією метою розмішують додатковий резервуар для зберігання, з яким з'єднаний резервуар, крізь який проходить целюлозний гель, та який забезпечує його подавання автоматично у відповідь на падіння рівня. Це забезпечує можливість одержання оболонок з більш рівномірним тоном кольору.

Але цей спосіб просочування целюлозного гелю є непридатним, якщо є намір нанести натуральний барвник аннато, або у його розчинній в олії формі (біксин), або у його водорозчинній формі (норбіксин). Або через відсутність хімічної афінності, або через його великий молекулярний розмір, целюлозний гель не абсорбує у значній кількості ці форми барвника аннато, або якщо він їх абсорбує, тоді дуже складно перенести його на ковбасу. З цієї причини, коли намагаються нанести аннато на целюлозну оболонку, зазвичай застосовували так звану методологію "бульбашки" або "слимакового покриття" для внутрішнього покриття оболонки.

Обидва барвники (норбіксин та біксин) окремо, якщо застосовуються для внутрішнього покриття целюлозних оболонок, не забезпечують належних результатів.

Це відкриття розкрито у патенті ES 2075813 B1 (Gato et al.), у якому описані целюлозні оболонки, покриті з внутрішньої сторони покриттям, утвореним водорозчинним барвником аннато, норбіксином та іншим розчинним в олії компонентом (який може являти собою біксин, інший барвник аннато), яке рівномірно переноситься під час обробки начинених продуктів, виготовлених за допомогою таких оболонок. У патенті заявлені обидві одержані оболонки та спосіб, у якому вони застосовуються для надання червоно-оранжевого забарвлення ковбасам та подібним м'ясним продуктам. У цьому випадку нанесення покриття являє собою стадію, яку необхідно проводити автономно у межах звичайних способів для одержання оболонок, що означає, що цей спосіб не є дешевим.

У патенті US 5955126 (Jon et al.) описуються композиції біксину, водорозчинного плівкоутворювального засобу (переважно гідроксипропілцелюлози), поліфосфату та не обов'язково антиоксиданту, а також оболонки, покриті вказаною композицією. Окрім переважного нанесення за допомогою способу "бульбашки" або "слимакового покриття", у них описується можливість нанесення композиції барвника шляхом розпилення на внутрішній стороні на стадії утворення складок на оболонці. У відповідній виділеній заявці US 6143344 (Jon et al.) заявляється композиція барвника, визначена як дисперсія біксину у водорозчинному та/або спирторозчинному плівкоутворювальному засобі, з "розміром сітки" (міра ступеню дисперсії барвника), рівним 3 мікрони або менше, як визначено у ASTM D-1316-87. Обидва способи нанесення також описані у заявці на патент EP 1250853 A1 (DuCharme et al.). У цьому випадку біксин наноситься як покриття, це покриття отримують, оскільки композиція має плівкоутворювальний засіб. У всіх їх варіантах здійснення автори намагаються отримати біксин на внутрішній поверхні, яка знаходиться у контакті з начиненим продуктом.

У патентній заявці US 2003/0039724 A1 (DuCharme et al.) описується виготовлення целюлозних оболонок, забарвлених у рудувато-димний колір, шляхом нанесення копильної рідини та/або натуральних червоних барвників, таких як біксин, не обов'язково антиоксидантів та не обов'язково компонента з відлущувальною дією. У цьому випадку переважний спосіб нанесення також являє собою "бульбашку" або "слимакове покриття". У вказаному застосуванні вказується можливість нанесення композиції барвника за вказаним винаходом на віскозу безпосередньо перед стадією екструзії. Хоча очікується, що барвники будуть зв'язані в оболонці і, отже, не будуть передаватися начиненому продукту, вважається, що рідкий дим та деякі відповідні червоні натуральні барвники, які розміщуються на поверхні оболонки, можуть переноситися у начинений продукт, якщо, знаходячись у контакті з поверхнею оболонки, вони піддаються дії високої температури.

Нарешті, у патенті CA 713510 (A.N. Cameron) згадується спосіб розпилення розчину барвника з карамеллю, який наноситься на внутрішню частину оболонки, щойно на ній утворили складки, у час перед начиненням.

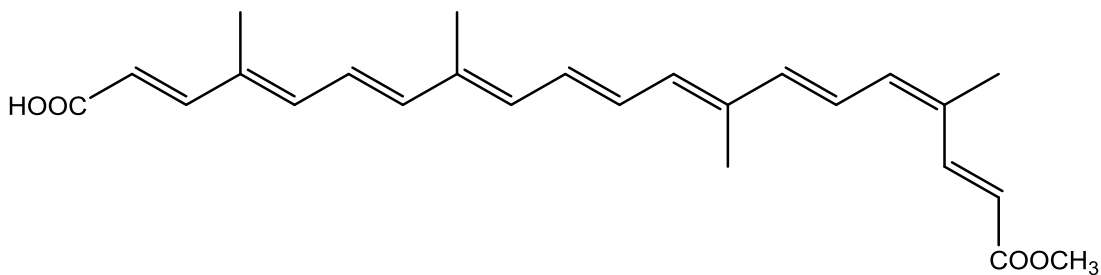
Незважаючи на різні винаходи, описані вище, на сьогоднішній день на ринку немає целюлозної оболонки, яка здатна переносити барвник аннато у будь-якій з його форм на начинений продукт. Спосіб розпилення композиції барвника, який проводять під час способу утворення складок, призводить до дуже гетерогенного розподілення кольору через той факт, що барвник накопичується у складках, що призводить до більш інтенсивних слідів на поверхні ковбаси.

Щодо продуктів, одержаних способом "бульбашки" або "слимакового покриття", вони також мають таку ж проблему щодо гетерогенності перенесеного кольору, хоча й меншою мірою. Але основною проблемою цієї технології є її висока вартість нанесення, особливо для значень діаметру нижче 50 мм, оскільки для них потрібне "автономне" нанесення, таке як показане на фіг. 1 патенту US 5955126.

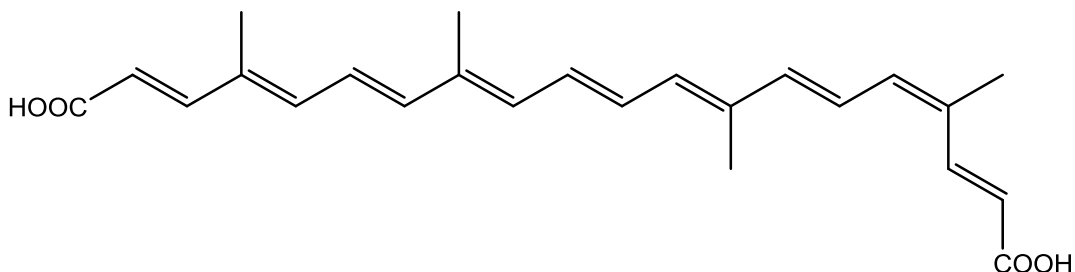
Тому, як вказано вище, немає доступного на ринку продукту, який являє собою целюлозну оболонку, здатну переносити барвник аннато на ковбасу в однорідний спосіб, незважаючи на високий попит від виробників начинених продуктів.

Опис винаходу

Аннато або бікса являє собою барвник, який одержують із аннато або орельяна (*Bixa orellana* L.), виду, початково нативного для басейну Амазонки. Його одержують з рудуватої м'якоті, яка оточує насіння, і застосовують для забарвлення багатьох харчових продуктів, таких як сири, маргарин, масло, рис, копчена риба. Аннато – назва, надана неочищеному екстракту, який містить два харчові пігменти: норбіксин, який є водорозчинним і, отже, найбільш широко розповсюдженим у водорозчинних екстрактах аннато, та розчинні в олії барвники аннато, які містять біксин як основний барвник. Обидва є каротиноїдними пігментами, і, отже, на них можуть впливати світло та кисень, які можуть змінювати їхню структуру спряжених подвійних зв'язків. Біксин являє собою монометилловий естер норбіксину, тому норбіксин можна одержувати з біксину шляхом лужного омилення.



Формула біксину



Формула норбіксину

Метою даного винаходу є подолання недоліків, представлених целюлозними оболонками з внутрішнім покриттям, яке являє собою композиції аннато, згадані вище. На відміну від оболонок із рівня техніки, які покриті аннато, у даному винаході передбачається целюозна оболонка, внутрішній шар якої безпосередньо просочений аннато, та яка здатна переносити колір на м'ясо, яким начинена вказана оболонка, по суті рівномірно.

Внутрішній шар оболонки, який містить аннато, може мати різну товщину та/або концентрацію аннато, що буде спричиняти досягнення нею різних тонів після переносу на начинений продукт. Якщо кількість аннато у вказаному шарі є низькою, перенос кольору також буде низьким, і отриманий колір буде світло-коричневого або бежевого тону, подібного до того, який отримують шляхом піддавання начиненого продукту легкому копченню. Якщо вказану концентрацію підвищують, перенос підвищується, і тон начиненого продукту буде по суті червоним-оранжевим. Остаточний отриманий колір начиненого продукту буде залежати, серед інших факторів, від композиції фаршевої емульсії та умов приготування.

Аннато у оболонці за даним винаходом розподіляється по всьому внутрішньому шару.

Перший аспект даного винаходу стосується оболонки начиненого продукту, яка містить два шари целюози:

внутрішній шар, композиція якого містить: регеновану целюлозу та аннато, причому аннато передбачає норбіксин; і зовнішній шар, який містить регеновану целюлозу, концентричний відносно внутрішньому шару; де оболонка містить норбіксин, і від 50% до 100% за вагою аннато розподілено на внутрішній половині зони, яку складають вказані внутрішній та зовнішній шар оболонки.

У даному винаході термін "внутрішній шар" означає будь-який шар, який лежить між двома шарами оболонки або між одним шаром та начиненим продуктом.

У даному винаході термін "регенована целюлоза" означає целюлозу, одержану із розчину деяких похідних целюлози, таких як ксантогенат целюлози. Розчин деяких похідних целюлози перетворюють на віскозу за допомогою будь-якого зі способів, відомих у рівні техніки, і віскозу екструдують для одержання регенованої целюлози.

У даному винаході термін "аннато" означає набір зі сполуки біксину та сполуки норбіксину, якщо йдеться про процент аннато, він означає суму процентних значень сполуки біксину та сполуки норбіксину в оболонці. У випадку, коли гідроліз біксину є повним, аннато означає лише норбіксин.

У даному винаході термін вага_{заг. целюлози} означає загальну вагу целюлози в оболонці, зокрема у всіх шарах, які присутні в оболонці.

Другий аспект даного винаходу являє собою спосіб одержання оболонки за даним винаходом.

У способі за даним винаходом різні шари регенованої целюлози одержують шляхом екструзії віскози. Олійний розчин біксину додають в один із внутрішніх шарів, при цьому на подальшій стадії біксин гідролізують.

У даному винаході уникають проблеми змішування віскози з норбіксином, оскільки суміш піддається сильній дегідратації під час коагуляції, причому вода здатна переносити велику частину водорозчинного барвника. Можливі подальші промивання у разі включення норбіксину у суміш будуть також викликати додаткову втрату барвника, тож кількість барвника, який залишатиметься у кінцевій оболонці, є недостатньою для мети переносу достатньої кількості кольору у начинений продукт. Крім того, барвник сильно забруднює технологічні рідини.

Біксин в олійному розчині, який не є розчинним у воді, не забруднює промивну воду. З іншого боку, його перетворення на норбіксин є переважним, щоб під час способу приготування м'яса, яким начинена оболонка, водорозчинний барвник ефективно мігрував та переносив достатню кількість кольору для мети даного винаходу. Несподівано, незважаючи на той факт, що спосіб за даним винаходом передбачає перетворення біксину на норбіксин у способі виготовлення, або повністю, або частково, він залишається зв'язаним у внутрішньому шарі оболонки та не забруднює значно ані ванну коагуляції-регенерації, ані промивну воду.

Отже, другий аспект даного винаходу стосується способу одержання оболонки, визначеної у даному винаході, який передбачає стадії:

- а) додавання олійного розчину біксину до віскози;
- б) здійснення екструзії в екструдері з голівкою, яка містить щонайменше два концентричні контури, продукту зі стадії а) у внутрішньому контурі та віскози у зовнішньому контурі;
- с) забезпечення гідролізу біксину з одержанням норбіксину після стадії а) або після стадії б).

У даному винаході термін "олійний розчин біксину" означає олійні розчини біксину або розчини, суспензії або емульсії. Такі олійні розчини біксину містять від 0,1% до 20% біксину.

У даному винаході (вага/вага_{віскози}) означає співвідношення між вагою олійного розчину біксину та вагою віскози, яку застосовують для формування шару біксину.

На стадії б) у даному винаході, яка передбачає щонайменше два концентричні контури, розуміють, що голівка має два, три, чотири або п'ять або більше концентричних контурів.

Оболонка начиненого продукту, одержувана за допомогою способу, визначеного у даному винаході, також є аспектом даного винаходу.

Інший аспект даного винаходу являє собою застосування оболонки за даним винаходом в одержанні начинених продуктів.

Інший аспект даного винаходу являє собою начинений продукт в оболонці за даним винаходом. Останній аспект являє собою спосіб одержання начиненого продукту в оболонці за даним винаходом, який передбачає стадії: а) начинення сумішшю фаршированого м'яса оболонки за даним винаходом; б) приготування начиненої суміші; с) видалення оболонки.

Стислий опис графічних матеріалів

На фіг. 1 показаний перетин стінки багатошарової оболонки, одержаної у прикладі 1. Ліва частина являє собою незабарвлений зовнішній шар, який має товщину 9,9 мкм, центральна частина являє собою забарвлений аннато внутрішній шар з товщиною 4,9 мкм, а права частина являє собою незабарвлений внутрішній шар з товщиною 9,9 мкм.

На фіг. 2 показаний перетин стінки двошарової оболонки. Ліва частина являє собою незабарвлений зовнішній шар з товщиною 18 мкм, а права частина являє собою забарвлений внутрішній шар з товщиною 6,9 мкм.

На фіг. 3 показаний спектр поглинання барвника, здатного до переносу, двох оболонок з регенованої целюлози: (1) контроль, (2) обробка целюлозного гелю за допомогою 2% КОН відповідно до прикладу 4.

Опис переважних варіантів здійснення

Як згадувалося раніше, перший аспект даного винаходу стосується оболонки для начиненого продукту, яка містить два шари целюлози:

внутрішній шар, композиція якого містить: регеновану целюлозу та аннато, де аннато передбачає норбіксин; і зовнішній шар, який містить регеновану целюлозу, концентричний відносно внутрішнього шару; де оболонка містить норбіксин, і від 50% до 100% за вагою аннато розподілено на внутрішній половині зони, яку складають вказані внутрішній та зовнішній шар оболонки.

У переважному варіанті здійснення аннато становить від 0,05% (вага/вага_{заг. целюлози}) до 20% (вага/вага_{заг. целюлози}), більш переважно від 0,2% (вага/вага_{заг. целюлози}) до 5% (вага/вага_{заг. целюлози}).

Переважно оболонка не має внутрішнього покриття з аннато.

У переважному варіанті здійснення регенована целюлоза являє собою армовану регеновану целюлозу. У даному винаході термін "армована регенована целюлоза" означає регеновану целюлозу, армовану натуральними або синтетичними целюлозними волокнами або регенованими целюлозними волокнами, обробленими засобами, які поліпшують механічні властивості. У переважному варіанті здійснення целюлоза армована папером. У конкретному варіанті здійснення оболонка має три концентричні шари: внутрішній шар віскози, проміжний шар довговолнистого паперу і третій зовнішній шар віскози. Зокрема, довговолнистий папір являє собою абаку.

У переважному варіанті здійснення кількість шарів оболонок за даним винаходом вибирають із двох-трьох.

Як вже було сказано, другий аспект даного винаходу стосується способу одержання оболонки, визначеної у даному винаході, який передбачає стадії:

- а) додавання олійного розчину біксину до віскози;
- б) здійснення екструзії в екструдері з голівкою, яка містить щонайменше два концентричні контури, продукту зі стадії а) у внутрішньому контурі та віскози у зовнішньому контурі;
- с) забезпечення гідролізу біксину з одержанням норбіксину після стадії а) або після стадії б).

У переважному варіанті здійснення кількість олійного розчину біксину, який додають до віскози на стадії а), становить від 0,05% (вага/вага_{віскози}) до 25% (вага/вага_{віскози}). У більш переважному варіанті здійснення кількість олійного розчину біксину, який додають до віскози на стадії а), становить від 5% (вага/вага_{віскози}) до 20% (вага/вага_{віскози}).

У переважному варіанті здійснення стадію гідролізу біксину з одержанням норбіксину проводять після стадії а) на стадії перед стадією б) екструзії; на цій новій стадії біксин змішують з віскозою протягом часу, що становить від 0,5 хвилини до 24 годин. Більш переважно становить від 30 хвилин до шести годин. Найбільш переважно змішування проводять рівномірно за допомогою механічної системи перемішування, або статично, або динамічно.

В іншому переважному варіанті здійснення стадію гідролізу біксину з одержанням норбіксину проводять після стадії б) шляхом піддавання продукту, одержаного на стадії б), обробці лужною сполукою. Більш переважно обробка являє собою ванну з розчином лужної сполуки з діапазоном вагової концентрації, що становить від 0,1% до 10%. Більш переважно лужна сполука являє собою NaOH, КОН, аміни або гідроксид амонію, більш переважно розчин має концентрацію за вагою від 0,1% до 10% NaOH або КОН. Більш переважно час становить від 0,5 до 5 хвилин, а температура від 40°C до 70°C. Зокрема, це 2% розчин КОН протягом часу від 1 до 5 хвилин за температури від 40°C до 90°C.

У даному винаході термін "лужна сполука" означає гідроксид, карбонат або бікарбонат лужного або лужноземельного металу, гідроксид амонію або його солі, або амін. Переважно лужну сполуку вибирають із:

NaOH, KOH, метиламіну, диметиламіну, триметиламіну, етиламіну, серед інших, та NH_4OH . Зокрема, вона являє собою KOH.

Стадія а) способу відбувається значною мірою за температури нижче 40°C , переважно від 20°C до 40°C , при цьому температура від 20°C до 25°C є більш переважною.

Кількість олійного розчину біксину на стадії а) переважно становить від 0,05% до 25%. Більш переважно становить від 0,05% до 3%, якщо метою є отримання бежевого або світло-коричневого кольору начиненої ковбаси в указаній оболонці, від 3% до 8%, якщо бажаним є жовтувато-оранжевий колір, або від 8% до 25%, якщо метою є отримання більш червоно-оранжевого тону.

Переважно спосіб передбачає у будь-якому із варіантів здійснення даного винаходу кінцеву стадію пропускання через ванну з пластифікатором. Переважно ванна з пластифікатором містить гліцерин.

У переважному варіанті здійснення стадії гідролізу проводять після стадії b) перед стадією у ванні з пластифікатором шляхом занурення продукту, одержаного на стадії b), у ванну з гідролітичним ферментом. Зокрема, фермент являє собою фермент ліпазу. Переважно фермент присутній у кількості від 2 г/л до 10 г/л. Більш переважно – у кількості від 3 г/л до 5 г/л. Переважно занурення триває від 30 хвилин до 180 хвилин. Переважно занурення відбувається за температури від 30°C до 40°C .

Загалом, у способах одержання оболонок присутня стадія утворення складок на оболонці або її гофрування. Протягом цієї стадії зазвичай розпилюють всередині водний розчин, який містить інгредієнти, що підвищують пластичність оболонки або також полегшують подальше відлущування та відокремлення оболонки від ковбаси, такі як карбоксиметилцелюлоза або СМС.

У даному винаході у конкретному варіанті здійснення вказані композиції для утворення складок можуть включати лужну сполуку, переважно вибрану із: KOH, NaOH, амінів або NH_4OH , яка буде забезпечувати гідроліз біксину, присутнього у внутрішньому шарі оболонки за даним винаходом, з одержанням водорозчинного норбіксину. Гофровані оболонки можуть зберігатися за значень температури до 90°C для прискорення вказаної реакції, але переважно їх зберігають за значень температури від 20°C до 40°C протягом часу, який може становити від декількох хвилин до декількох місяців. Концентрація лужної сполуки у цих композиціях для утворення складок може варіювати від 0,1% до 10% за вагою, більш переважно від 0,5 до 3%.

Як було згадано, інший аспект даного винаходу являє собою застосування оболонки за даним винаходом у виготовленні начинених продуктів, а останній аспект даного винаходу являє собою начинений продукт в оболонці за даним винаходом. В обох випадках, зокрема, начинений продукт являє собою ковбасу.

В останньому конкретному варіанті здійснення способу одержання начиненого продукту начинений продукт без оболонки після видалення оболонки занурюють у розчин кислоти, переважно у розчин фосфорної кислоти. Переважно – на період від 30 секунд до 5 хвилин. Розчин фосфорної кислоти переважно має концентрацію за вагою від 5% до 10%.

ПРИКЛАДИ

Наступні приклади є лише ілюстративними для даного винаходу, і їх не слід розглядати у їх обмежувальному сенсі.

У всіх прикладах методи кількісної оцінки здатності переносу кольору в одержаних зразках є наступними.

МЕТОДИ

Наступні методи застосовувалися для кількісної оцінки здатності переносу кольору зразків, отриманих у прикладах за даним винаходом.

Тест L,a,b

Значення L, a, b за Хантером є стандартним методом для кількісної оцінки колірної шкали продукту. Цей метод показує різницю у яскравості, тоні та насиченні кольором. Параметр L показує яскравість кольору, причому значення 100 відповідає білому, а значення нуль – чорному. Параметр a показує градієнт від червоного до зеленого, що відповідає більш червоному кольору, коли a зростає. Параметр b показує градієнт від жовтого до синього, і коли він зростає, це показує, що колір є більш жовтим.

У прикладах за даним винаходом колірну шкалу L, a, b за Хантером використовували для вимірювання кольору целюлозних оболонок та ковбас, з яких оболонка була видалена, для кількісної оцінки кольору, який вказана оболонка передала. У разі оболонок вимірювання проводили на двох накладених шарах, поміщених на білу плитку. У разі ковбас їх накривали прозорою пластиковою плівкою і вимірювання проводили шляхом розміщення колориметра безпосередньо на них. Пластикову плівку запобігає забрудненню та засміченню колориметра. Отримане значення було середнім значенням 5 вимірів. Застосовували колориметр моделі Ci62S від марки X-rite.

Колір, що видаляється

Цей метод забезпечує можливість кількісно визначити здатність переносу кольору целюлозної оболонки. У прикладах за даним винаходом цей метод застосовували для визначення вказаної здатності переносу кольору плівок із регенованої віскози та целюлозних оболонок. Метод полягає у розміщенні зразку у колбі Ерленмейєра з 250 мл 0,008% вага/об. розчину KOH, який одержували шляхом розбавлення одного граму 2% розчину KOH у 250 мл. Потім колбу Ерленмейєра розміщували на нагрівальній плиті до кипіння і витримували протягом 5 хвилин. Після забезпечення охолодження зразок видаляли і вимірювали поглинання надосадової рідини при 480 нм. У вимірюваннях прикладів за даним винаходом застосовували спектрофотометр моделі US/VIS Lambda 365 від марки Perkin Elmer. Що вище поглинання, то вища концентрація аннато, і, отже, вища здатність переносу кольору зразка.

Приклад 1

У цьому прикладі забарвлену оболонку одержували за допомогою екструдеру, як описано у патенті ES 2160091 B1 (de García et al.).

Целюлозу регенерували з віскози. Віскоза характеризувалась вмістом лужних речовин, еквівалентним 6% NaOH.

Виготовляли тришарову оболонку, у якій біксин вводили у віскозу внутрішнього шару оболонки, у цьому

випадку центральний шар.

Для здійснення цього прикладу біксин вибирали у вигляді дисперсії в олії – олійну суспензію аннато 10% AOS.10 марки Imbarex.

Барвник вводили у віскозу, екструдовану через центральний шар екструдера. Для цього використовували діафрагмовий насос моделі EWNB11VCER від Iwaki та динамічний змішувач.

Кількість, введена у віскозу, становила 18,4% за вагою відносно віскози центрального шару і 3,68% відносно всієї віскози, яка становить 4,84% аннато, у перерахунку на всю целюлозу. Введення проводили за 15 хвилин до часу екструзії.

Технологічні рідини всередині оболонки не виявляли як забруднені барвником на перший погляд.

Одержану оболонку починали звичайною фаршевою емульсією для виготовлення "хот-догів", їх готували у циклі без копчення, як описано у таблиці 1, а потім з ковбас знімали оболонку і спостерігали, що несподівано відбувався певний перенос кольору від оболонки до ковбаси, що забезпечувало ковбаси з бежевим кольором поверхні, подібно до одержаних з незначним копченням.

Таблиця 1

Опис способу приготування "хот-догів"

Стадія	t, хв.	°C	RH%
Висушування	15	60	0
Контроль HR 1	15	70	40-50
Контроль HR 2	20	85	70-80
Миття сольовим розчином	3	0	-

Цей результат показує, що явище переносу кольору відбувається не лише через контакт поверхні оболонки та фаршевої емульсії, але що залучене деяке інше явище, до цього невідоме. Для дослідження цього явища робили поперечний перетин стінки оболонки і структуру вивчали за допомогою оптичної мікроскопії. На фіг. 1 показана наявність трьох концентричних шарів, зовнішнього (ліва сторона зображення) незабарвленого шару товщиною 9,9 мкм, центрального забарвленого шару товщиною 4,9 мкм та внутрішнього (права сторона зображення) шару товщиною 9,9 мкм.

Крім того, спостерігали, що аннато не був обмежений центральним шаром, як це очікувалося від біксину, оскільки він є розчинним в олії, але відбувалась дифузія кольору у внутрішній та зовнішній шари барвника, що може лише означати, що аннато у водорозчинній формі (норбіксин) здатний мігрувати крізь таку гідрофільну матрицю, як регенована целюлоза.

Приклад 2

Цей приклад призначений максимізувати перенесення кольору шляхом здійснення екструзії двошарової оболонки, тобто такої, яка має два концентричні шари: зовнішній без барвника аннато та внутрішній з аннато, яка буде передавати колір начиненому продукту. На фіг. 2 показаний перетин стінки оболонки під мікроскопом, де можна побачити незабарвлений зовнішній шар товщиною 18 мкм (ліва частина) та забарвлений внутрішній шар товщиною 6,9 мкм (права частина). Крім того, різні оболонки одержували з різними концентраціями біксину у внутрішньому шарі.

Біксин, вибраний для цього прикладу, являв собою олійну суспензію аннато 10% AOS.10 від Imbarex, таку ж як у прикладі 1. Барвник вводили у віскозу, екструдовану крізь внутрішній шар екструдера, із застосуванням такого ж обладнання для перекачування та змішування, як у прикладі 1.

Введена кількість становить 6%, 8%, 10%, 12%, 15% та 18% за вагою відносно віскози, екструдованої внутрішнім шаром, і 0,36%, 0,48%, 0,60%, 0,72%, 0,90% та 1,08% відносно всієї екструдованої віскози та становить відповідно 0,47%, 0,63%, 0,79%, 0,95%, 1,18% та 1,42% відносно біксину у перерахунку на загальну целюлозу. Час контакту біксину з віскозою підвищували до 30 хвилин.

Як у прикладі 1, оболонку можна загортати без проблем з одержанням компактного кільця, яка характеризується, після одержання гофрування продукту, з яким легко оперувати, подібними властивостями до отриманих з незабарвленими оболонками. І подібно до прикладу 1, технологічні рідини всередині оболонки не виявлялися на перший погляд забрудненими барвником.

6 одержаних оболонок та ще одну без забарвлення (негативний контроль) починали звичайною фаршевою емульсією для виготовлення "хот-догів", а потім ковбаси очищували і вимірювали колір L, a, b, як описано у розділі "Методи".

У таблиці 2 показані отримані результати.

Таблиця 2

Значення L, a, b для начинених "хот-догів" з двошаровими оболонками з різними значеннями концентрації біксину у внутрішньому шарі

% біксину відносно ваги віскози у внутрішньому шарі	L	a	b
0%	67,2	6,7	19,3
6%	62,1	23,4	46,6
8%	62,2	23,7	47,4
10%	62,4	23,9	46,7

12%	61,2	26,8	55,9
15%	59,2	29,9	61,8
18%	58	30,8	64,9

Спостерігали значне перенесення кольору відносно негативного контролю, і інтенсивність вказаного кольору підвищується, якщо концентрація введеного біксину підвищується у внутрішньому шарі оболонки. З підвищенням концентрації зменшується значення L – ковбаса стає темнішою, значення а підвищується – ковбаса стає більш червоною, і значення b підвищується, що показує, що ковбаса стає більш жовтою. Одночасне підвищення значень а та b показує, що загалом ковбаса стає більш оранжевою з підвищенням концентрації барвника.

Отже, застосовували спосіб, який забезпечує можливість підвищити червоний тон ковбас, одержаних з оболонками за даним винаходом. Для цього очищені ковбаси, які були одержані з 18% біксину за даним винаходом, занурювали у 5% розчин фосфорної кислоти при 20°C на одну хвилину (для одержання розчину застосовували фосфорну кислоту 85% від PANREAC). Дія кислоти викликала почервоніння ковбаси – забарвлення, яке є переважним для деяких споживачів.

Колірні показники L, а, b ковбас вимірювали, як описано у розділі "Методи". У таблиці 3 показані отримані результати.

Таблиця 3

Значення L, а, b для начинених "хот-догів" з оболонками згідно з даним прикладом з 18% аннато в формі біксину у внутрішньому шарі

Зразок	Обробка фосфорною кислотою 5% (с)	L	a	b
1	0	58,0	30,8	64,9
2	60	58,5	32,4	62,2

Обробка ковбаси фосфорною кислотою значно не змінює значення L, тобто ковбаса зберігає свою світлість, але спричиняє підвищення значення а – ковбаса стає більш червоною, і зниження значення b, що показує, що ковбаса стає менш жовтою, і якщо брати ці значення разом, то видно, що ковбаса, одержана згідно зі зразком 2, демонструє більш червоний колір.

Приклад 3

У цьому прикладі брали зразок з прикладу 2, який містить 12% біксину відносно ваги віскози внутрішнього шару, і хот-доги одержували із звичайної емульсії, до якої додавали 0,06% карміну 25% L-OD від постачальника Sensient для надання їм більш рожевого тону. Зразок 1 одержували з оболонкою без барвника, зразки 2 та 3 – з вищевказаною оболонкою із прикладу 2, але у випадку зразка 3 її перевертали, так що незабарвлений зовнішній шар оболонки був у безпосередньому контакті з фаршевою емульсією. Ковбаси готували у циклі обробки без копчення, але з більш високою відносною вологістю для підвищення дифузії барвника, як описано у таблиці 4.

Таблиця 4

Опис способу приготування "хот-догів"

Стадія	t, хв.	°C	RH%
Висушування	15	60	0
Контроль HR	30	85	100%
Миття сольовим розчином	3	0	-

Потім вимірювали колірні показники L, а, b ковбас, як описано у розділі "Методи". Отримані результати показані у таблиці 5.

Таблиця 5

Значення L, а, b для начинених "хот-догів" з оболонками (1) без барвника, (2) з 12% аннато у формі біксину у внутрішньому шарі та (3) оболонками (2), але перевернутими

Зразок	Обробка	L	a	b
1	Без барвника	60,9	14,2	18,9
2	Внутрішній шар з 12% біксину	55,0	19,9	44,5
3	Внутрішній шар з 12% біксину та перевернуті	56,7	16,4	28,8

Спостерігали, що у зразках 2 та 3 відбувалося перенесення барвника у ковбасу, і воно було набагато меншим у випадку, коли оболонка була начинена перевернутою, внаслідок того, що барвнику складно мігрувати крізь незабарвлений целюлозний шар. Ця різниця у переносі кольору буде показувати, що найбільш ефективною оболонкою для мети даного винаходу є така, що забезпечує найбільшу кількість барвника у внутрішній половині оболонки.

Приклад 4

Целюлозні оболонки, одержані у даному прикладі 4, демонструють різний час контакту біксину та віскози. У цьому прикладі вибраний біксин являв собою розчинну в олії 10% рідину Віхіпех (NBX 36) від виробника Propex. Барвник вводили у віскозу, екструдовану крізь внутрішній шар екструдера. У зразку 1 біксин вводили у віскозі за 15 хвилин до часу екструзії, і введена кількість становила 14% за вагою відносно віскози внутрішнього шару та 0,98% відносно всієї екструдованої віскози, що складає 1,29% біксину у перерахунку на всю суху целюлозу. У зразку 2 барвник біксин вводили у віскозу за 4,5 години до часу екструзії, і введена кількість становила 13,2% за вагою відносно віскози внутрішнього шару та 0,94% відносно всієї екструдованої віскози, що складає 1,23% біксину у перерахунку на всю регеновану целюлозу. Як і у попередніх прикладах, технологічні рідини всередині оболонки не виявлялися на перший погляд забрудненими барвником.

Обидві оболонки начиняли звичайною фаршевою емульсією для виготовлення "хот-догів", а потім ковбаси очищували та вимірювали їхні колірні показники L, a, b, як описано у розділі "Методи". У таблиці 6 показані отримані результати.

Таблиця 6

Значення L, a, b для начинених "хот-догів" з двошаровими оболонками з різним часом контакту з лужною віскозою

Зразок	Час контакту між віскозою та аннато (год.)	L	a	b
1	0,25	61,0	26,0	44,0
2	4,5	60,1	29,4	57,9

Підвищення здатності переносити колір спостерігається для зразку 2, який був у контакті з віскозою протягом довшого періоду часу. Що довший період часу контакту, то знижується значення L – ковбаса стає темнішою, значення a підвищується – ковбаса стає більш червоною, і значення b підвищується, що вказує на те, що ковбаса стає більш жовтою, і якщо брати ці значення разом, то видно, що ковбаса, одержана згідно зі зразком 2, демонструє більш оранжевий колір.

Приклад 5

У даному прикладі досліджували ефект обробки після екструзії розчином КОН.

У цьому прикладі вибраний аннато у формі біксину являв собою олійну суспензію аннато 10% AOS.10 від Imbarex. Барвник вводили у віскозу, екструдовану крізь внутрішній шар екструдера.

Одержували два зразки і в обох вводили біксин у віскозу за 10 хвилин до часу екструзії, причому введена кількість становила 12% за вагою відносно віскози внутрішнього шару та 1,2% відносно всієї екструдованої віскози, що складає 1,58% біксину у перерахунку на всю суху целюлозу. Зразок 1 або контроль проводили через різні технологічні резервуари стандартним шляхом. Для порівняння, зразок 2 проходили через додатковий резервуар, який був розташований перед резервуаром з пластифікатором. Вказаний резервуар містив 2% за вагою розчин КОН за температури 65°C. Час проходження целюлозного гелю складав 2-3 хвилини. Після піддавання цій лужній обробці його пропускали через резервуар з водою для видалення надлишку КОН, а потім через резервуар з пластифікатором. На перший погляд спостерігали, що одержана оболонка мала більш оранжевий тон, ніж контроль. Як і у попередньому прикладі, на перший погляд виявляли, що жоден з двох зразків технологічних рідин всередині оболонки не був забруднений барвником.

Брали 25 см плівки оболонки, розрізали одну з її сторін у поздовжньому напрямку та розміщували у колбі Ерленмейєра з 250 мл 0,008% вага/об'єм КОН. Колбу Ерленмейєра кип'ятили протягом 5 хвилин і після охолодження надосадової рідини спектр вимірювали під видимим світлом. Результат показує, що оболонка, яку піддавали обробці у резервуарі з КОН (зразок 2), проходила перетворення, яке спричиняло підвищення поглинання у діапазоні довжин хвиль 400-600 нм, що показує, що вказана оболонка має більшу здатність переносу кольору (фіг. 3).

Обидві оболонки начиняли звичайною фаршевою емульсією для виготовлення "хот-догів". Потім ковбаси очищували та вимірювали їхні колірні показники L, a, b, як описано у розділі "Методи". У таблиці 7 показані отримані результати.

Таблиця 7

Значення L, a, b для начинених "хот-догів" зі стандартними двошаровими оболонками, що передбачають обробку целюлозного гелю за допомогою 2% КОН

Зразок	Обробка гелю у резервуарі з 2% КОН (с)	L	a	b
1	0	59,5	25,2	49,2
2	150	58,2	29,2	58,8

Підвищення здатності переносити колір спостерігали у зразку 2, який піддавали обробці 2% розчином КОН при 65°C протягом 150 с. Вказана обробка забезпечує зниження значення L, тобто ковбаса стає темнішою, підвищення значення a – ковбаса стає більш червоною, і значення b, що вказує на те, що ковбаса стає більш жовтою, і якщо брати ці значення разом, то видно, що ковбаса, одержана згідно зі зразком 2, демонструє більш оранжевий колір.

Приклад 6

З оболонки зразка 1 прикладу 5 одержували зразки з утвореними складками з 4 різними добавками згідно зі способами, відомими у рівні техніки. Добавки для утворення складок являють собою композиції, які розпилюють на внутрішню сторону оболонки під час операції утворення складок. Її основною функцією є забезпечення оболонки з більшою пластичністю і, отже, завершення стадії утворення складок без помітного погіршення її механічних властивостей. Крім того, звичайним у рівні техніки є нанесення добавок для утворення складок, які також забезпечують більш легке відокремлення оболонки від начиненого продукту на стадії облущування, які називаються добавками для "легкого облущування". Ці композиції зазвичай мають карбоксиметилцелюлозу (СМС) як основний засіб, який сприяє облущуванню ковбаси. У таблиці 8 показаний тип композицій для утворення складок, які застосовуються у даному прикладі.

Таблиця 8

Опис композиції добавок для утворення складок

Добавка для утворення складок	"Легке облущування"	КОН
1 ^a	Ні	0
1В	Ні	0,5%
2 ^a	Так	0
2В	Так	0,5%

Добавка 1 являє собою композицію, яка не має СМС, і яка не має функцію сприяння облущуванню ковбаси, і яку зазвичай застосовують у оболонках, метою яких є облущування кінцевим споживачем, а не виробником начиненого продукту. Композиція добавки 1А містить 30% пропіленгліколю та 70% води, як описано у прикладі IX патенту US 3981046, виданого Н. Чіу. У композиції В КОН додавали у вказану добавку до досягнення концентрації 0,5%. Для порівняння, добавка 2 являє собою типову композицію, яка має СМС для сприяння механічному облущуванню ковбас виробником начинених продуктів. Композиція добавки 2А містить 1,42% СМС, 1,5% полісорбату 80, 57,08% пропіленгліколю та 40% води, як описано у прикладі III патенту US 3898348, виданого Н. Чіу. Аналогічно, у композиції В КОН додавали у вказану добавку до досягнення концентрації 0,5%.

Умови утворення складок з чотирма добавками були стандартними, не спостерігали різниці ані у характеристиках операції утворення складок, ані у властивостях одержаного гофрованого продукту. Зразки уявляли та зберігали за кімнатної температури.

Через два тижні після складання чотири оболонки починали звичайною фаршевою емульсією для виготовлення "хот-догів", як описано у прикладі 1, а потім ковбаси очищували та вимірювали колірні показники L, a, b, як описано у розділі "Методи". У таблиці 9 показані отримані результати.

Таблиця 9

Значення L, a, b для начинених "хот-догів" з двошаровими оболонками з утвореними складками з різними добавками для утворення складок: стандартні (1А та 2А) та з 0,5% КОН (1В та 2В).

Зразок	L	a	b
1А	61,3	20,8	52,4
1В	60,7	21,5	55,5
2А	60,7	20,3	55
2В	60,0	23,1	57,9

Під час порівняння з їх відповідним контролем спостерігали підвищення здатності передавати колір зразків 1В та 2В, в яких композиція для утворення складок містила 0,5% КОН. Вказані композиції спричиняли зниження значення L, тобто ковбаса стає темнішою, підвищення значення a – ковбаса стає більш червоною, та значення b, що показує, що ковбаса стає більш жовтою, і якщо брати ці значення разом, то видно, що ковбаси, одержані згідно зі зразками 1В та 2В, демонструють більш оранжевий колір.

Приклад 7

У даному прикладі вивчали ефект гідролітичного ферменту на оболонку. Ферменти ліпази (гідролітичний фермент) тестували щодо їхньої здатності гідролізувати естерні групи та спричиняти перетворення біксину на норбіксин. У цьому прикладі вибраний біксин являв собою олійну суспензію аннато 10% AOS.10 від Imbarex. Барвник вводили у віскозу, екстудовану крізь внутрішній шар екструдера. Одержували два зразки і в обох вводили барвник біксин у віскозу за 15 хвилин до часу екструзії, причому введена кількість становила 14% за вагою відносно віскози внутрішнього шару та 1,4% відносно всієї екстудованої віскози, що складає 1,84% біксину у перерахунку на всю суху целюлозу. Зразок 1 або контроль проводили через різні технологічні резервуари стандартним шляхом. Для порівняння, зразок 2 проходили через додатковий резервуар, який був розташований перед резервуаром з пластифікатором. Вказаний резервуар містив розчин ферменту ліпази з концентрацією 5 г/л та за температури 35°C. Час обробки целюлозного гелю складав 120 хвилин. Після піддавання гелю такій ферментативній обробці його пропускали через резервуар з водою для вимивання залишків ферментів ліпаз, а потім через резервуар з пластифікатором. Одержана оболонка мала більш оранжевий тон, ніж контроль. Як і у попередньому прикладі, на перший погляд виявляли, що жоден з двох зразків технологічних рідин всередині оболонки не був забруднений барвником.

Обидві оболонки починали звичайною фаршевою емульсією для виготовлення "хот-догів", а потім ковбаси

очищували та вимірювали їхні колірні показники L, a, b, як описано у розділі "Методи". У таблиці 10 показані отримані результати.

Таблица 10

Значення L, a, b для начинених "хот-догів" зі стандартними двошаровими оболонками, що передбачають обробку целюлозного гелю за допомогою ферментів ліпаз (гідролітичний фермент) з концентрацією 5 г/л

Зразок	Ферментативна обробка целюлозного гелю (хв.)	L	a	b
1	0	58,9	21,8	47,6
2	120	57,6	22,9	49,7

Підвищення здатності переносити колір спостерігається для зразку 2 – оболонки, яку піддавали ферментативній обробці розчином ліпаз 5 г/л при 35°С протягом 120 хвилин. Вказана обробка забезпечує зниження значення L, тобто ковбаса стає темнішою, підвищення значення a – ковбаса стає більш червоною, та значення b, що показує, що ковбаса стає більш жовтою, і якщо брати ці значення разом, то видно, що ковбаса, одержана згідно зі зразком 2, демонструє більш оранжевий колір.

Приклад 8

У даному прикладі готували армовану папером целюлозну оболонку, яку загалом називають "волокнистою". Такі оболонки зазвичай мають три концентричні шари – внутрішній із віскози, проміжний із довговолокнистого паперу, зазвичай абаки, та третій зовнішній шар віскози. Під час екструзії папір формують у трубчасту форму, і зовнішню та внутрішню віскозу, яка просякає вказаний папір, екструдують. Після просочування віскозою, трубку пропускають через резервуари коагуляції-регенерації, резервуари промивання та з пластифікатором і нарешті її висушують та намотують на кільця. Цей продукт можна поставляти виробнику начинених продуктів безпосередньо у кільцях або гофрованими. У цьому прикладі вибраний аннато у формі біксину являв собою розчинну в олії 10% рідину Віхіпех (NBX 36) від виробника Propex. Трубчастий папір з абаки, доступний від виробника Ahlstrom, просочували всередині та ззовні віскозою. 12,5% всієї віскози складали внутрішній шар, а інші 87,5% – зовнішній шар оболонки. Біксин вводили у віскозу внутрішнього шару за 45 хвилин до часу екструзії, і введена кількість становила 10% за вагою відносно віскози вказаного внутрішнього шару та 1,25% відносно всієї екструдованої віскози, що складає 1,64% біксину у перерахунку на всю регенеровану целюлозу.

Потім стандартну оболонку та оболонку, одержану у даному прикладі, начиняли звичайною фаршевою емульсією мортаделли. Начинені продукти готували у циклі без копчення і потім облущували та спостерігали, чи виникав перенос кольору від оболонки до мортаделли. Вимірювали колірні показники L, a, b мортаделли, як описано у розділі "Методи". У таблиці 11 показані отримані результати.

Таблица 11

Значення L, a, b для начиненої мортаделли зі стандартними “волокнистими” оболонками, що передбачають введення аннато у формі біксину у внутрішній шар віскози.

Зразок	Волокнистий	L	a	b
1	Стандартний	72,5	4,6	21,8
2	Тест	58,8	30,2	67,0

Спостерігали значну передачу кольору відносно стандартної "волокнистої" оболонки, що відображається у зниженні значення L та підвищенні значень a та b. Мортаделла мала привабливий оранжевий колір на її поверхні. Як і у всіх попередніх прикладах, не виявляли жодної міграції барвника аннато у начинений продукт, але він залишався на поверхні протягом всього терміну придатності продукту.

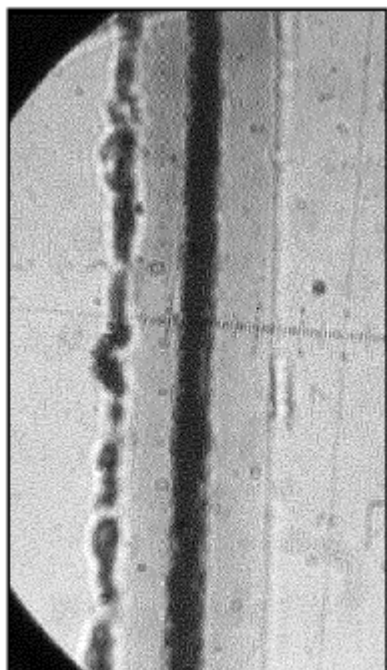


Fig. 1

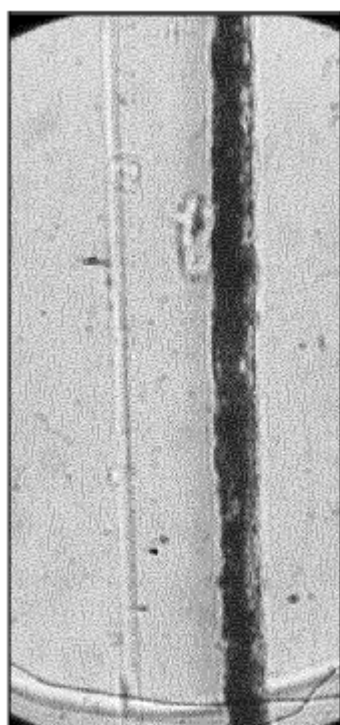


Fig. 2

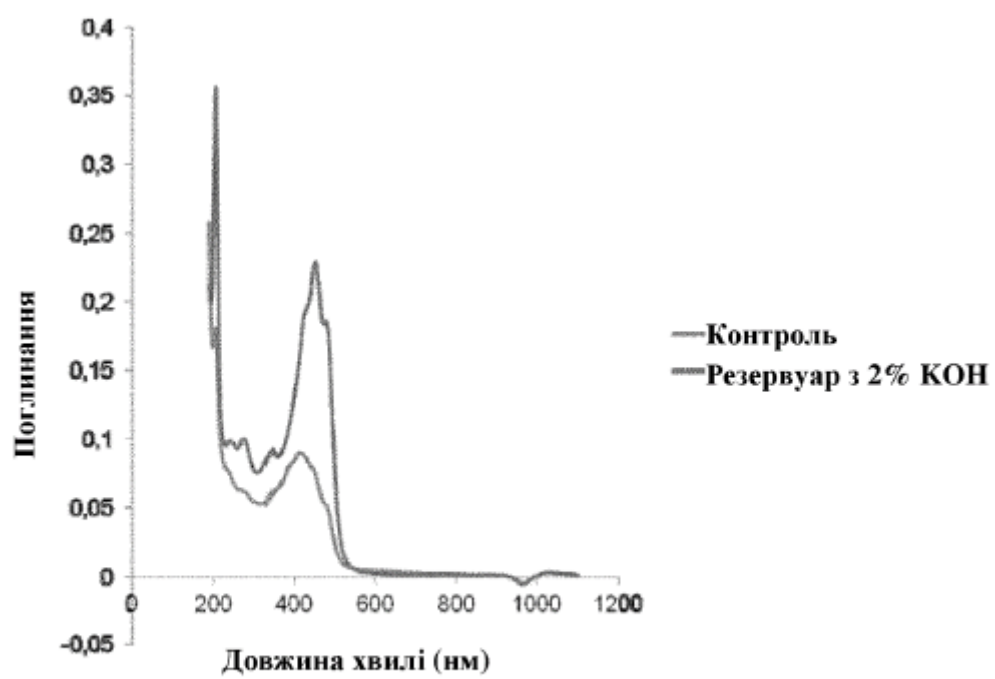


Fig. 3