

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”

Музика Людмила Арсенівна

УДК 665.383:577.152.31

**УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ФЕРМЕНТАТИВНОЇ
ПЕРЕЕТЕРИФІКАЦІЇ ЖИРІВ**

Спеціальність 05.18.06 - технологія жирів, ефірних масел і
парфумерно-косметичних продуктів

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2008

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки України, м. Харків та у ВАТ «Вінницький олієжиркомбінат»

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор, Демидов Ігор Миколайович, Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, м. Харків, професор кафедри технології жирів

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор, Осейко Микола Іванович, Національний університет харчових технологій, м. Київ, професор кафедри м'яса, м'ясних та олієжирових продуктів

кандидат технічних наук, Петік Павло Федорович, Український науково-дослідний інститут олій та жирів, м. Харків, директор

Захист відбудеться “06” червня 2008 р. о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.05 Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”.

Автореферат розісланий “05” травня 2008 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Тимченко В.К.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми Сучасний стан справ в олійно-жировій промисловості, в тому числі і у виробництві кондитерських, фритюрних жирів та маргарину спонукає промислові підприємства до постійного пошуку методів виробництва, які б забезпечували зростання якості продукції. Це обумовлено як зростанням конкуренції на ринку твердих рослинних жирів, так і необхідністю переходити на європейські стандарти якості у зв'язку з намаганням виходити на зовнішні ринки та майбутнім вступом України до Світової організації торгівлі.

Потужність вітчизняних підприємств щодо виробництва маргаринової продукції суттєво перевищує потреби внутрішнього ринку України. Разом з тим, ще досить велику кількість кондитерських жирів підприємства кондитерської галузі одержують із-за кордону. Таким чином, підвищення якості жирових продуктів до рівня кращих європейських виробників є найважливішим завданням для вітчизняних підприємств, а для частини з них - це питання виживання.

Серед досить нових вимог якості та безпеки жирових продуктів є вимога щодо обмеженого вмісту транс-ізомерів жирних кислот (ТІЖК), що входять до складу жирових продуктів. Ця вимога може бути виконана за умови застосування технології переетерифікації жирів замість традиційної гідрогенізації, яка до недавнього часу була єдиним способом одержання твердих пластичних жирів, у тому числі кондитерських.

Передові підприємства України вже опанували технологію переетерифікації жирів - як хімічну так і ферментативну.

Ферментативний спосіб переетерифікації в Україні здійснюють за допомогою ферментативного препарату «Lipozyme TLIM» виробництва фірми «Novozymes» (Данія). Особливості його застосування уже вивчалися на кафедрі технології жирів. Але багато технологічних аспектів застосування ферментного препарату у вітчизняній практиці лишаються нез'ясованими.

Таким чином, подальше вивчення закономірностей процесу ферментної переетерифікації жирів з метою одержання модифікованих жирів із заданими властивостями з конкретних видів жирової сировини, а також розробка простого і доступного метода оцінки активності ферментного каталізатора залишається актуальною задачею.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами Дисертаційна робота пов'язана з науково-дослідною тематикою кафедри технології жирів НТУ «ХПІ» та науковими програмами УкрНДІОЖ (м. Харків), які спрямовані на отримання модифікованих жирів та жировмістивних продуктів спеціального призначення. Здобувач виконувала дослідження в рамках госпдоговору «Розроблення технології очищення олій та модифікації жирів за допомогою ферментативних препаратів» (Міністерство аграрної політики України, Український НДІ олій та жирів) та госпдоговору між НТУ «ХПІ» і Вінницьким ОЖК «Изучить влияние жирнокислотного состава и условий перетерификации сырьевых компонентов жиров, а также условий дальнейшей их переработки на качественные показатели маргаринової продукції».

Мета і задачі дослідження Метою дисертаційної роботи є дослідження технології одержання переетерифікованих жирів із заданими властивостями з конкретних видів жирової сировини з використанням ферментного препарату «Lipozyme TLIM».

У зв'язку з поставленою метою у дисертаційній роботі вирішувались наступні задачі:

- вибрати тестовий жировий субстрат для виконання кінетичних досліджень ферментативної переетерифікації олій та жирів;
- дослідити кінетичні та технологічні аспекти переетерифікації тестового жирового субстрату в присутності ферментного препарату «Lipozyme TLIM»;
- дослідити макрокристалічну структуру переетерифікованого жиру;
- розробити простий та доступний метод оцінки активності ферментного препарату «Lipozyme TLIM»;
- дослідити кінетичні особливості ферментативної переетерифікації двокомпонентних модельних жирових сумішей;
- виявити ефективні параметри процесу ферментативної переетерифікації двокомпонентних жирових сумішей з використанням препарату «Lipozyme TLIM»;
- розробити рецептури ферментативно переетерифікованих жирів для одержання кулінарних і кондитерських жирів з конкретних видів жирової сировини.

Об'єкт дослідження – ферментна технологія переетерифікації олій та жирів.

Предмет дослідження – кінетичні та технологічні аспекти ферментної переетерифікації тестового жирового субстрату та жирових сумішей, залежність фізико-механічних властивостей переетерифікованого жиру від складу сумішей конкретних жирових компонентів.

Методи дослідження – жирнокислотний склад жирів визначали методом газової хроматографії; температуру плавлення, твердість згідно з Камінським, кислотне, пероксидне та анізідінове числа визначали за стандартними методиками; вміст твердих триацилгліцеролів визначали методом ядерного магнітного резонансу; для планування експериментів і обробки експериментальних даних застосовували математичні методи з використанням програмних пакетів MathCad і Microsoft Excel.

Наукова новизна одержаних результатів

- вперше виявлено, що пальмовий олеїн може бути застосований як тестовий жировий субстрат у кінетичних дослідженнях як ферментативної, так і хімічної переетерифікації олій та жирів;
- вперше встановлено ефект трансформації стереоспецифічного розподілу ацилів у статистичний в молекулах ацилгліцеринів переетерифікованого жиру на прикладі ферментативної переетерифікації пальмового олеїну;
- вперше знайдено, що активність ферментного препарату «Lipozyme TLIM» можна оцінювати за різницею температур плавлення переетерифікованого та початкового пальмового олеїну;
- вперше виявлено, що активність ферментного препарату за умови тривалого використання залежить не тільки від вмісту первинних, а й від вторинних продуктів окиснення жирової сировини;
- винайдено зв'язок між температурою плавлення переетерифікованого жиру, температурою ферментативної переетерифікації та кількістю ферментного препарату ;
- винайдено зв'язок між температурою плавлення переетерифікованого жиру та його твердістю зі складом жирової сировинної суміші у вигляді діаграм «СКЛАД-ВЛАСТИВІСТЬ», які створюють наукове підґрунтя для складання рецептур різноманітних кондитерських і кулінарних жирів.

Практичне значення одержаних результатів На підставі отриманих в дисертаційній роботі наукових результатів розроблено простий та доступний метод оцінки активності ферментного каталізатора «Lipozyme TLIM» для практичного використання

підприємствами олієжирової галузі. Обґрунтовано і видано рекомендації щодо користування діаграмами «СКЛАД-ВЛАСТИВІСТЬ», які дозволяють складати рецептури жирових сумішей в залежності від бажаних величин фізико-механічних властивостей (температура плавлення, твердість згідно з Камінським) переетерифікованих жирів.

Практична цінність одержаних наукових результатів полягає також у розробці та затвердженні нормативних документів (технічних умов) для ВАТ «Вінницький олійножировий комбінат» на продукти, що містять переетерифіковані жири:

ТУ У 15.4 – 00373758 – 015 – 2003 «Жири переетерифіковані дезодоровані серії «Віолія»;

ТУ У 15.4 – 00373758 – 013 - 2003 «Жир кулінарний «ВІОЛІЯ – МОЛЖИР 3»;

ТУ У 15.4 – 00373758 – 022:2006 «Жири кондитерські «Шортенінги» серії «Віолія»;

Практична цінність одержаних результатів роботи зумовлена також впровадженням їх у навчальний процес під час викладання спеціальних дисциплін «Науково-практичні основи технології жирів», «Технологія галузі», «Технологія переробки жирів», науково-дослідній роботі студентів, курсовому та дипломному проектуванні за спеціальністю 7.091705 на кафедрі технології жирів НТУ «ХП».

Особистий внесок здобувача Основні положення і наукові результати дисертаційної роботи, що винесено на захист, одержані автором особисто. Серед них: планування і проведення експерименту щодо кінетичних досліджень ферментативної переетерифікації пальмового олеїну і модельних жирових сумішей у присутності «Lipozyme TLIM» та виявлення ефективних параметрів процесу. Виконано узагальнення експериментального матеріалу, розроблено рецептури кондитерських і кулінарних жирів та нормативну документацію на нові види жирової продукції, впроваджено їх у виробництво.

Постановку мети і задачі досліджень, математичну обробку результатів роботи та формулювання висновків виконано разом із науковим керівником.

Апробація результатів дисертації Основні положення та результати дисертації доповідались, обговорювались та одержали позитивну оцінку на конференціях: 1 - й, 2 - й та 4 – й Міжнародних конференціях “Масложировая промышленность Украины: состояние, перспективы, технологии (м. Київ, 2002, 2003, 2005 рр.), Міжнародних конференціях: «Масла и сыры» (Росія, м.Москва, 2005 р.), “Масложировая индустрия» (Росія, м. Санкт – Петербург, 2006 р.).

У повному обсязі результати дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на засіданні кафедри технології жирів Національного технічного інституту «Харківський політехнічний інститут» (2008 р.).

Публікації За результатами дисертаційної роботи опубліковано 4 наукові праці, серед них – 3 статті у фахових виданнях ВАК України.

Структура і обсяг дисертації Дисертація складається із вступу, 6 розділів, висновків та 3 додатків. Повний обсяг дисертації 124 сторінок; з них 21 ілюстрація по тексту; 4 ілюстрації на 2 сторінках; 11 таблиць по тексту; 3 додатки на 8 сторінках; список використаних джерел із 120 найменувань на 12 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету і задачі дослідження, визначено наукову новизну та практичну значущість роботи.

У першому розділі «Огляд літератури і вибір напрямків досліджень» наведено аналітичний огляд науково-технічної інформації закордонних та вітчизняних авторів щодо сучасних методів модифікації харчових жирів: каталітичної гідрогенізації та гідропереестерифікації, хімічної, ферментативної переестерифікації та фракціонування олій та жирів. Зосереджено увагу на аналізі сучасного стану ензимних технологій в Україні, зокрема особливості використання ферментного препарату «Lipozyme TLIM». На основі аналізу літературних джерел сформульовано мету та задачі досліджень.

У другому розділі «Методи дослідження жирових субстратів» наведено перелік речовин, що використовувалися у роботі, методи дослідження сировинних жирових компонентів та одержаних переестерифікованих жирів.

Температуру плавлення початкової жирової сировини та переестерифікованих жирів визначали згідно з ДСТУ 4463:2005 та ДСТУ ISO 6321 – 2003; твердість згідно з Камінським за ДСТУ 4335:2004 та ДСТУ 4463:2005 кислотне число згідно з ДСТУ 4350:2004 (ISO 660:1996 NEQ); пероксидне число згідно з ГОСТ 26593-85 та ДСТУ ISO 3960 – 2001, анізідінове число згідно з ДСТУ ISO 6885 – 2002. Жирнокислотний склад жирів визначали згідно з ДСТУ ISO 5509 – 2002 та ДСТУ ISO 5508 – 2001, вміст твердого жиру згідно з ДСТУ ISO 8292. Для обробки експериментальних даних та планування експериментів застосовували математичні методи з використанням програмних пакетів MatLab і Microsoft Excel.

У третьому розділі «Вибір тестового жирового субстрату для кінетичних та технологічних досліджень ферментативної переестерифікації олій та жирів» наводяться результати серії експериментів щодо ферментативної переестерифікації суттєво різних за жирнокислотним складом жирів у присутності ферментного препарату «Lipozyme TLIM». В цих експериментах як сировинні компоненти (жирові субстрати) використовували пальмоядрову олію, пальмовий олеїн та саломас марки М4 (ВАТ «Вінницький олійножировий комбінат»). В табл.1 наведено жирнокислотний склад зазначених жирів.

Очевидно, що пальмоядрова олія – типовий представник лауринових жирів (48% C_{12:0}), пальмовий олеїн містить значну кількість пальмітинової кислоти (40,02%), а саломас М4 відрізняється підвищеним вмістом ненасичених жирних кислот (переважно олеїнової) та близько 30% транс-ізомеризованих жирних кислот. Переестерифікацію жирів у присутності ферментного препарату «Lipozyme TLIM» чинили у лабораторній установці за наступних умов: температура – 70⁰С, кількість каталізатору – 10% від маси жиру, тривалість реакції – 5 годин, постійне перемішування, атмосфера азоту. Такі умови реакції ферментативної переестерифікації є стандартними для ферментного препарату «Lipozyme TLIM».

Таблиця 1

Жирнокислотний склад жирових субстратів

Жирна кислота	Масова частка жирної кислоти, %		
	Пальмоядрова олія	Пальмовий олеїн	Саломас марки М4
C _{6:0}	0,34	-	-
C _{8:0}	4,36	-	-
C _{10:0}	3,69	-	-
C _{12:0}	48,31	0,28	-

Продовження табл. 1

	Масова частка жирної кислоти, %		
	Пальмоядрова олія	Пальмовий олеїн	Саломас марки М4
C _{14:0}	15,35	1,11	-
C _{16:0}	8,05	40,05	7,6
C _{16:1}	-	0,16	5,6
C _{18:0}	1,91	4,2	-
C _{18:1}	15,19	41,02	54,8
C _{18:1, транс}	-	-	29,7
C _{18:2}	2,5	11,65	32,0
C _{18:3}	-	0,39	-
C _{20:0}	-	1,14	-
інші	0,3	-	-

Під час аналізу продуктів реакції виявилось, що фізико-механічні показники їх (температура плавлення та твердість згідно з Камінським) для пальмоядрової олії та саломасу М4 суттєво не змінюються (табл.2).

Таблиця 2

Фізико-механічні характеристики жирів

Найменування жиру	До переетерифікації		Після переетерифікації	
	t _{пл.} °С	Твердість, г/см	t _{пл.} °С	Твердість, г/см
Пальмоядрова олія	27,6	645	24,1	540
Пальмовий олеїн	22,5	45	35,0	57
Саломас М4	25,5	150	28,4	120

Тільки для пальмового олеїну знайдено значне підвищення (більш, ніж на 12⁰С) температури плавлення після проведеної переетерифікації. Для перевірки одержаного результату була поставлена серія експериментів, в якій ферментативній переетерифікації піддавались зразки пальмового олеїну з початковою температурою плавлення від 17,6 до 23,1⁰С. Виявилось, що і в цьому випадку різниця температур плавлення між початковим і переетерифікованим пальмовим олеїном була значною і складала в різних експериментах від 12,5 до 14,5⁰С.

На підставі одержаних результатів пальмовий олеїн було вибрано як тестовий жировий субстрат для кінетичних досліджень ферментативної переетерифікації олій та жирів.

Четвертий розділ «Дослідження кінетичних та технологічних особливостей ферментативної переетерифікації тестового жирового субстрату» присвячено виявленню закономірностей ферментативної переетерифікації пальмового олеїну, визначенню впливу ступеню його окиснення на хід реакції переетерифікації та розробці простого та доступного метода оцінки активності ферментного каталізатора.

Кінетика ферментативної переетерифікації вивчалась за наведених вище умов у серії експериментів (всього 3) з пальмовим олеїном, який мав такі початкові показники:

температура плавлення – 22,2 °С, кислотне число – 0,1 мг КОН/г, пероксидне число – 1,8 ½ О ммоль/кг. Отримана кінетична залежність $t_{пл} = f(\tau)$ має ступеневий характер.

Такий незвичайний характер кривої можна пояснити тим, що на першому етапі здійснюється стереоспецифічна ферментативна реакція обміну ацилів жирних кислот у положеннях 1,3 відповідних ацилгліцеринів. Далі, можна припустити, що у стані активованого комплексу (1,2 або 2,3) діацилгліцерини трансформуються у 1,3 діацилгліцерини, реакція завершується приєднанням ацилу жирної кислоти у положенні 2, що спричиняє статистичний розподіл ацилів жирних кислот у молекулах ацилгліцеролів переетерифікованого жиру. Таке припущення підтверджується збігом температур плавлення хімічно переетерифікованого пальмового олеїну ($t_{пл}=35,1^{\circ}\text{C}$) та продукту ферментативної переетерифікації ($t_{пл}=35,2^{\circ}\text{C}$). До речі, обидва продукти мали практичне однакове значення величини твердості згідно з Камінським (58 і 60 г/см відповідно).

Інше пояснення неспецифічного розподілу ацилів жирних кислот у молекулах ацилгліцеринів в умовах тривалої ферментативної переетерифікації можна пов'язати з тим що «Lipozyme TLM» як товарний продукт може містити невеликі кількості інших ферментів, які здатні спрямовувати реакцію переетерифікації у положення 2.

Ступеневий характер кінетичної кривої можна було б пояснити ступеневим збільшенням температура плавлення суміші ацилгліцеролів при монотонному збільшенні кількості твердих ацилгліцеролів у суміші. Для перевірки такої можливості було здійснено вимірювання температури плавлення суміші пальмового олеїну і пальмового стеарину при монотонному зростанні долі пальмового стеарину.

Крива збільшення температури плавлення суміші не відтворює характер попередньої кривої, а є кривою з насичення. Таким чином, згадане вище пояснення не відповідає дійсності і найвірогіднішим поясненням незвичайного вигляду попередньої кривої є те, що ферментний препарат «Lipozyme TLM» не є чистим і може каталізувати не тільки стереоспецифічну, а ще й статистичну реакцію переетерифікації.

Використання ферментних препаратів для процесу переетерифікації передбачає деяке обмеження початкових показників жирової сировини і, перш за все, ступеню їх окиснення. За рекомендаціями фірми “Novozymes” величина пероксидного числа початкових жирів не повинна перевищувати 2 - 2,5 ½ О ммоль/кг. Оскільки в реальному виробництві доводиться переробляти більш окиснені жирові субстрати, потрібно вяснити, чи змінюється при цьому хід реакції переетерифікації та температура плавлення переетерифікованого жиру.

Переетерифікації у присутності свіжого «Lipozyme TLM» піддавались виробничій зразок пальмового олеїну з ПерЧ=1,8 ½ О ммоль/кг, окиснений у м'яких умовах до величини ПерЧ = 9,4 ½ О ммоль/кг, та модельна суміш їх (1:1) з ПерЧ=4,0 ½ О ммоль/кг.

Очевидно, що початкова величина пероксидного числа пальмового олеїну не впливає ні на характер залежностей, ні на досягнутий результат Температура плавлення переетерифікованого пальмового олеїну складає відповідно: 35,0 34,75 і 35,25°С. Тобто реакція ферментативної переетерифікації і в даному випадку підпорядковується раніше виявленим закономірностям. Цей результат підтверджено при використанні відпрацьованого (10 циклів) ферментного препарату.

Для обґрунтування практичних рекомендацій промисловості потрібно з'ясувати вплив ступеню окиснення пальмового олеїну на активність ферментативного каталізатора за умови його більш тривалого, ніж 10 циклів використання.

Для максимального наближення лабораторних умов до промислових експеримент чинили у проточному реакторі безперервної дії, в який поміщали свіжий ферментний препарат «Lipozyme TLIM» за температури 69 – 70 °С. В лабораторному експерименті використовувались два зразки пальмового олеїну з наступними показниками: зразок 2 з ПерЧ = 8,7 ½ О ммоль/кг, АЧ = 2,3 б.о. та зразок 3 з початковим ПерЧ=17 ½ О ммоль/кг, АЧ = 9,7 б.о., оброблений адсорбентом F – 160 до ПерЧ=1,4 ½ О ммоль/кг.

У відповідності з практикою використання ферментативної переетерифікації на Вінницькому олійножировому комбінаті процес починають зі швидкості подачі жирів 2,5 кг/кг-год і закінчують при значенні її 0,75 кг/кг год. На рис. 4 показано, як змінюється продуктивність ферментного препарату в залежності від ступеню окиснення початкової сировини в реальних і лабораторних умовах.

На рис.1 зразок контроль – гіпотетична пряма (гарантія фірми «NOVOZYMES»), яка означає, що максимальна продуктивність ферменту складає 5000 кг переетерифікованого жиру на 1 кг каталізатору (Пер Ч менш за 4,0 ½ О ммоль/кг). В умовах реального виробництва (зразок 1, Пер Ч менш за 4,0 ½ О ммоль/кг) цей показник складає 4000 кг/кг, в лабораторних умовах – 4600 кг/кг (зразок 2, ПерЧ = 8,7 ½ О ммоль/кг, АЧ = 2,3 б.о.) та 3500 кг/кг (зразок 3, АЧ = 9,7 б.о., ПерЧ=1,4 ½ О ммоль/кг.).

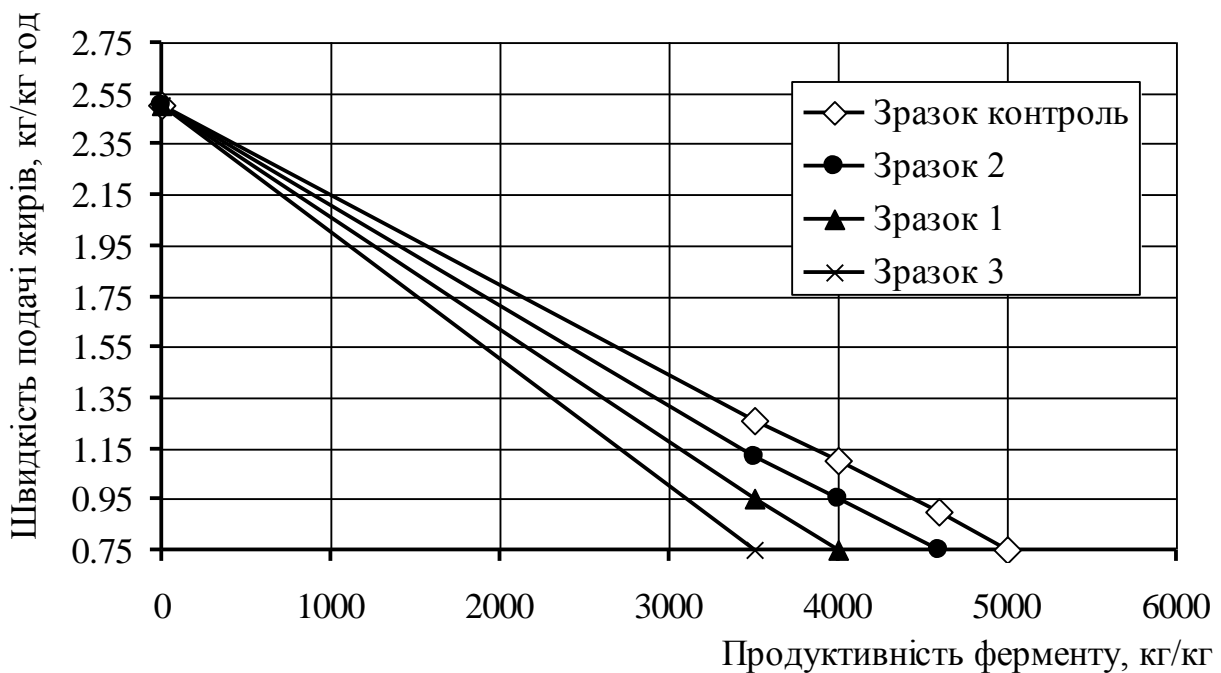


Рис.1 – Залежність продуктивності ферментного препарату від ступеню окиснення початкової жирової сировини.

Таким чином, виявилось, що під час тривалого використання ферментного каталізатора ступінь окиснення початкових жирів впливає на активність ферменту. Більш того, активність ферментного каталізатора знижується не тільки при збільшенні пероксидного, але й анізидінового чисел. Тому для підвищення продуктивності ферменту жирову сировину слід ретельно очищувати не тільки від первинних, але й вторинних продуктів окиснення.

Підставою для розробки простого та доступного метода оцінки активності ферментного каталізатору була виявлена у кінетичних дослідженнях значна різниця між

температурами плавлення початкового та переетерифікованого пальмового олеїну. Для кількісної оцінки залежності температури плавлення переетерифікованого пальмового олеїну від активності ферментативного препарату «Lipozyme TLIM» проведено серії експериментів ферментативної переетерифікації у присутності свіжого, повністю відпрацьованого та сумішевого (свіжий:відпрацьований) каталізатору. Результати експериментів наведено у табл.3.

Результати, наведені в табл.3 свідчать про те, що температура плавлення переетерифікованого пальмового олеїну змінюється пропорційно активності ферменту. Таким чином, якщо активність свіжого каталізатору прийняти за 100%, а повністю відпрацьованого вважати нульовою, то можна оцінювати активність ферментного каталізатора, порівнюючи фактичний приріст температури плавлення переетерифікованого пальмового олеїну з максимально можливим, який досягається з цим зразком при використанні свіжого каталізатора.

В п'ятому розділі „Дослідження процесу ферментативної переетерифікації жирових сумішей” викладено результати експериментів щодо кінетики ферментативної переетерифікації двохкомпонентних модельних жирових сумішей та пошуку ефективних параметрів цього процесу.

Таблиця 3

Залежність температури плавлення переетерифікованого пальмового олеїну від активності ферментативного препарату «Lipozyme TLIM»

№	Температура плавлення початкового пальмового олеїну, °С	Температура плавлення переетерифікованого пальмового олеїну, °С											
		Зі свіжим каталізатором	З відпрацьованим каталізатором	Суміш									
				90:10	80:20	70:30	60:40	50:50	40:60	30:70	20:80	10:90	
1	22,2	35,1	26,7	34,2	33,3	32,6	31,8	31,0	30,0	29,3	28,4	27,6	
2	22,2	35,3	26,8	34,4	33,5	32,8	31,9	31,2	30,2	29,5	28,5	27,8	
3	22,2	35,4	27,0	34,5	33,6	32,9	32,0	31,3	30,3	29,6	28,6	27,9	
4	22,2	35,3	26,9	34,3	33,4	32,7	31,7	31,1	30,2	29,4	28,5	27,5	
5	22,2	35,0	26,6	34,0	33,1	32,4	31,6	30,9	29,9	29,1	28,2	27,4	

Закономірності процесу ферментної переетерифікації пальмового олеїну як тестової речовини, зокрема, виявлений ефект трансформації стереоспецифічного у статистичний розподіл ацилів жирних кислот у молекулах триацилгліцеролів переетерифікованого жиру доцільно було перевірити на суміші жирів, які зазвичай використовують у виробництві. Для цього в лабораторних умовах було виконано порівняльний аналіз хімічної та ферментативної переетерифікації двохкомпонентних модельних жирових сумішей різного складу. Якість початкових жирових сумішей та переетерифікованих жирів оцінювали за основними фізико-механічними показниками – температурою плавлення і твердістю згідно з Камінським. Результати експериментів зведено у табл. 4.

**Фізико-механічні показники початкових жирових сумішей і
переестерифікованих жирів**

Склад модельних жирових сумішей	Жирова суміш					
	початкова		після хімічної переестерифікації		після ферментної переестерифікації	
	$t_{пл}, ^\circ C$	Твердість, г/см	$t_{пл}, ^\circ C$	Твердість, г/см	$t_{пл}, ^\circ C$	Твердість, г/см
Пальмовий стеарин ÷ соняшникова олія «Олейна» (70 ÷ 30)	35,0	220	31,5	80	32,5	122
Пальмовий стеарин ÷ соняшникова олія «Олейна» (80 ÷ 20)	36,0	320	34,0	135	35,2	150
Пальмовий стеарин ÷ соняшникова олія «Олейна» (50 ÷ 50)	42,8	95,0	37,0	60,0	36,0	50,0
Яловичий жир ÷ соняшникова олія «Славія» (80 ÷ 20)	42,0	97	39,0	77	38,0	92
Яловичий жир ÷ соняшникова олія «Славія» (60 ÷ 40)	36,0	32	35	16	34,0	20

Вони свідчать про те, що фізико-механічні показники переестерифікованих жирових сумішей як в результаті ферментної так і в результаті хімічної переестерифікації практично однакові, тобто за умови досягнення рівноваги ферментативної переестерифікації її стереоспецифічність втрачається і склад переестерифікованого жиру в обох випадках підкоряється статистичному закону розподілу.

Подальші дослідження були спрямовані на розробку математичної моделі, яка б відтворювала вплив температури реакції ($x_1, ^\circ C$) та кількості ферментного препарату «Lipozyme TLIM» ($x_2, \%$ від маси жирової суміші) на ефективність процесу ферментативної переестерифікації. Функцією відгуку ($y, ^\circ C$) вибрано різницю між значеннями температури плавлення початкової жирової суміші та продукту ферментативної переестерифікації. Як об'єкти моделювання, вибрано жирову суміш пальмового стеарину та рафінованої дезодорованої соняшникової олії «Олейна» (співвідношення компонентів (1:1)), яку піддавали ферментативній переестерифікації протягом трьох годин.

Для скорочення кількості дослідів та розробки математичної моделі застосовано метод рототабельного композиційного планування. На підставі відповідних розрахунків знайдено значення функції відгуку та одержано рівняння регресії. У кодових змінних воно має вигляд:

$$Y = 8,9 + 1,7 X_1 - 0,675 X_1 X_2 - 1,25 X_2^2 \quad (1)$$

Розрахункове значення критерію Фішера $F_{розрах} = 14,74$, табличне значення $F_{табл} = 19,25$. Оскільки $F_{розр} < F_{табл}$, рівняння (1) адекватно описує поверхню відгуку. У фізичних змінних рівняння регресії набуває такого вигляду:

$$y = - 35,87 + 0,6 \cdot x_1 - 0,027 \cdot x_1 \cdot x_2 + 2,76 x_2 - 0,05 \cdot x_2^2 \quad (2)$$

Отже, встановлена кількісна залежність (у вигляді регресійної моделі) ефективності процесу ферментативної переетерифікації від температури реакції та кількості ферментного препарату «Lipozyme TLIM» та розраховано оптимальні параметри процесу: температури реакції – 70 °С, кількості ферменту – 5%.

Шостий розділ «Розробка жирових рецептур для маргаринової продукції» присвячено створенню рецептур кондитерських і кулінарних жирів за допомогою методів математичного моделювання. За пропозицією Вінницького олійножирового комбінату сировинними компонентами для створення жирових рецептур було вибрано пальмовий олеїн (ПО), пальмоядрова олія (ПЯ) та саломас МЗ (СМ). Для одержання кондитерських жирів різноманітного призначення на підставі виробничого досвіду складено жирові суміші та поставлено дві серії експериментів щодо ферментативної переетерифікації тривалістю 1,2 год. та 5 год. В табл. 6 наведено фізико-механічні показники початкових сумішей та переетерифікованих жирів.

За експериментальними даними були складені рівняння регресії, в яких температура плавлення або твердість згідно з Камінським переетерифікованих продуктів залежить від складу початкових жирових сумішей. Одержані рівняння регресії мали вигляд:

- для температури плавлення, після переетерифікації протягом 5 годин:

$$Y = 24,2x_1 + 37,7x_2 + 29,3x_3 - 24,2x_1x_2 - 9,4x_1x_3 - 0,4x_2x_3 + 2,1x_1x_2x_3 \quad (3)$$

- для твердості після переетерифікації протягом 5 годин:

$$Y = 368x_1 + 55x_2 + 110x_3 - 438x_1x_2 - 384x_1x_3 + 26x_2x_3 - 168x_1x_2x_3 \quad (4)$$

Таблиця 6

Фізико-механічні показники жирових сумішей і переетерифікованих жирів

До переетерифікації			Після переетерифікації			
			τ = 1,2 год.		τ = 5 год.	
Жирова суміш	t _{пл.} , °С	Твердість, г/см	t _{пл.} , °С	Твердість, г/см	t _{пл.} , °С	Твердість, г/см
ПЯ (100)	27,3	610	24,8	375	24,2	368
ПО (100)	21,2	45	32,7	50	37,7	55
СМ (100)	27,9	150	28,3	135	29,3	110
ПЯ+ПО (50÷50)	22,2	320	22,9	260	24,9	102
ПЯ+СМ (50÷50)	26,5	380	24,1	110	24,4	143
СМ+ПО (50÷50)	26	90	31,8	100	23,2	89
ПЯ+ПО+СМ (1/3÷1/3÷1/3)	23,1	260	24,7	180	26,7	83

Далі за допомогою одержаних рівнянь розраховувались величини температур плавлення та твердості згідно з Камінським у багатьох точках факторного простору і за допомогою спеціальної програми на ПЕОМ були побудовані трикутні діаграми «СКЛАД - ВЛАСТИВІСТЬ». Ці діаграми наведено на рис. 6 та 7.

Для практичного користування діаграмами доцільно накласти діаграму залежності температури плавлення переетерифікованого жиру від складу початкової жирової суміші на діаграму залежності твердості згідно з Камінським переетерифікованого жиру від складу початкової жирової суміші. Перетин ліній залежності, що відповідає бажаній температурі плавлення з необхідною твердістю продукту дає точку на діаграмі, за якою визначають склад сировинних компонентів початкової суміш, тобто складають рецептури конкретного виду маргаринової продукції(кондитерських і кулінарних жирів та жирів різноманітного призначення).

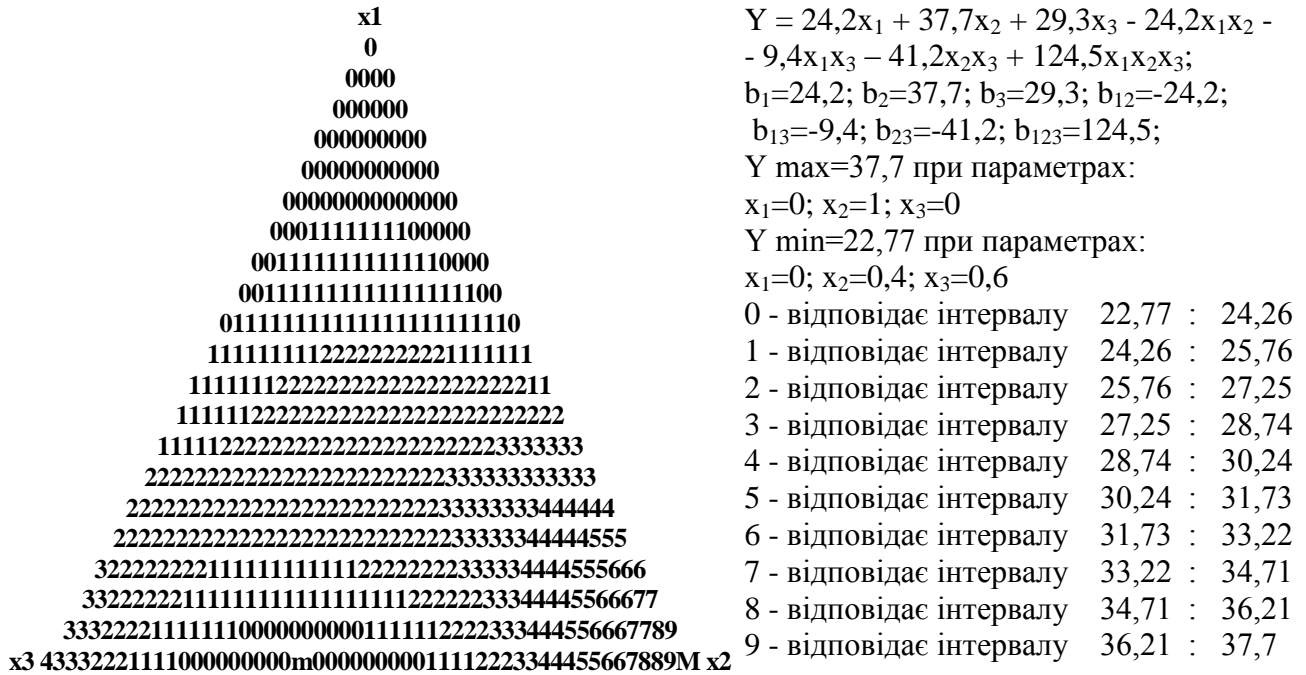


Рис. 6 - Діаграма залежності температури плавлення переетерифікованого жиру (тривалість процесу переетерифікації 5 годин) від складу початкової жирової суміші.

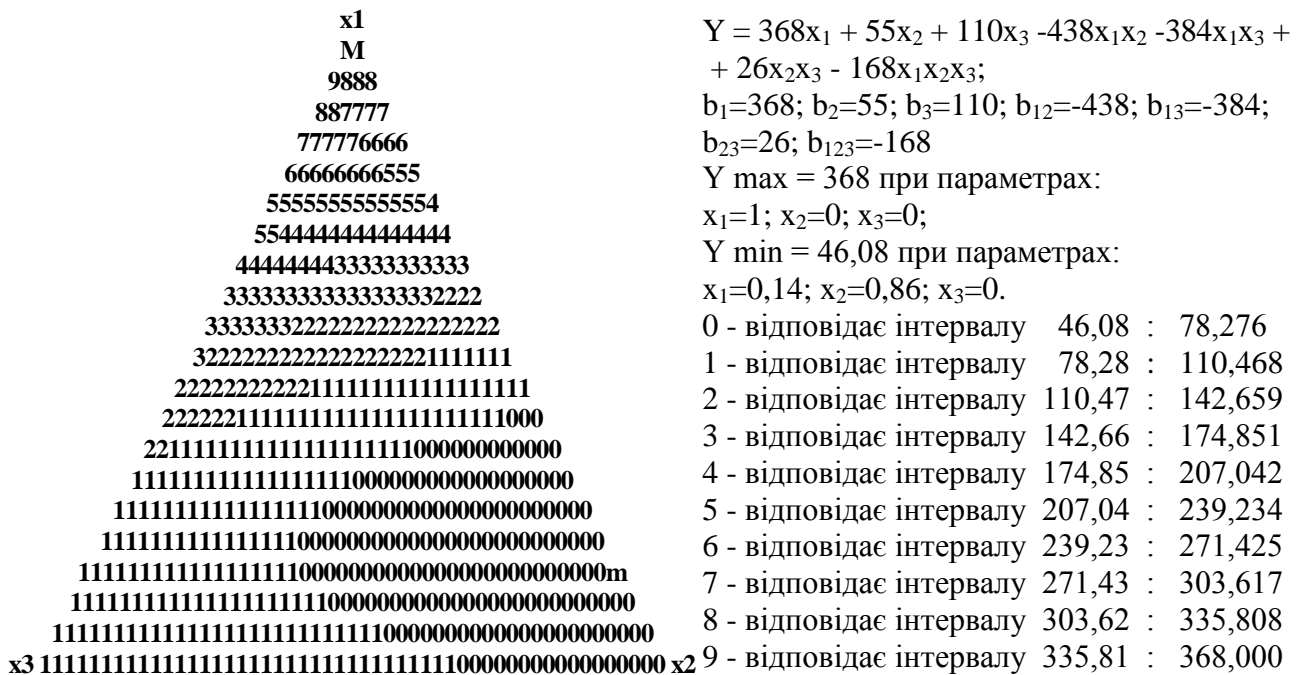


Рис. 7 - Діаграма залежності твердості переетерифікованого жиру (тривалість процесу переетерифікації 5 годин) від складу початкової жирової суміші.

Таким чином, було встановлено, що шляхом суміщення трикутних діаграм «СКЛАД -ВЛАСТИВІСТЬ» можна складати жирові рецептури для одержання різноманітної маргаринової продукції з заданими фізико-механічними показниками.

ВИСНОВКИ

Дисертаційна робота присвячена рішенням науково-практичної задачі удосконалення технології ферментативної переетерифікації жирів, що дає змогу отримати жирові продукти із заданими властивостями з конкретних видів жирової сировини.

За результатами досліджень зроблено наступні висновки.

1. Виявлено, що пальмовий олеїн може бути використаний як тестовий жировий субстрат у кінетичних дослідженнях ферментативної та хімічної переетерифікації олій та жирів.

2. Встановлено, що кінетика переетерифікації пальмового олеїну має ступеневий характер, а в залежності від тривалості реакції досягається стереоспецифічний або статистичний розподіл ацилів жирних кислот у молекулах ацилгліцеролів переетерифікованого жиру.

3. Знайдено, що активність ферментного препарату під час тривалого використання залежить не тільки від первинних, але й від вторинних продуктів окиснення жирової сировини, що потребує її ретельного очищення.

4. Розроблено простий та доступний метод оцінки активності ферментного препарату «Lipozyme TLIM».

5. Встановлено, що кінетика ферментативної переетерифікації двохкомпонентних жирових сумішей підкоряється закономірностям, виявленим для пальмового олеїну.

6. Отримано математичний опис залежності температури плавлення переетерифікованого жиру від температури процесу та кількості ферментного препарату.

7. Встановлено, що шляхом суміщення трикутних діаграм «СКЛАД -ВЛАСТИВІСТЬ» можна складати жирові рецептури для одержання різнома-нітної маргаринової продукції з заданими фізико-механічними показниками.

8. Результати роботи впроваджені на Вінницькому олійножировому комбінаті.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Музика Л.А., Мальшева Н.А., Демидов И.Н. Изучение особенностей проведения реакции ферментативной переэтерификации жиров // Вісник Національного технічного університету «ХПІ» - Харків: НТУ «ХПІ», 2006. - №42. – с.108 – 111.

Здобувачем сплановано експеримент та видано рекомендації щодо організації лабораторних досліджень.

2. Музика Л.А., Тимченко В.К. Загальна характеристика методів моди-фікації харчових жирів // Молочна промисловість, 2007. - №4 (39). – с.41 – 43.

Здобувачем проведено теоретичний порівняльний аналіз методів моди-фікації харчових жирів, та обґрунтовано мету і задачі наукових досліджень.

3. Демидов І.М., Музика Л.А. Дослідження ферментативного препарату «Lipozyme TLIM» при проведенні переетерифікації жирів //Науковий вісник Львівської національної академії ветеринарної медицини ім.С.З.Гжицького. - Львів, 2007. - №2 (33), т.9. – Ч.2. – с.159 – 162.

Здобувачем сплановано експеримент, здійснені дослідження щодо визначення основних закономірностей ферментативної переестерифікації пальмового олеїну.

4. Л. Музика. Производство мягких маргаринов с улучшенными физиологическими свойствами // Олійно-жировий комплекс, 2006. - №6(12). – с.35-38.

Здобувачем викладено деякі теоретичні узагальнення щодо спеціальних жирів та результати технологічної діяльності Вінницького олієжиркомбіната щодо створення нових видів продукції на основі переестерифікованих жирів.

АНОТАЦІЯ

Музика Л.А. Удосконалення технології ферментативної переестерифікації жирів. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.18.06 – технологія жирів, ефірних олій і парфумерно-косметичних продуктів. – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут» Міністерства освіти і науки України, Харків, 2008.

Дисертацію присвячено розробленню науково - обґрунтованому удосконаленню технології ферментативної переестерифікації олій та жирів. Визначено кінетичні та технологічні аспекти ферментативної переестерифікації індивідуальних жирів та жирових сумішей в присутності ферментного препарату «Lipozyme TLIM». Як тестовий жировий субстрат для кінетичних досліджень вибраний пальмовий олеїн. Розроблено простий та доступний метод оцінки активності ферментного каталізатору «Lipozyme TLIM». Визначено вплив ступеню окиснення жирової сировини на активність та продуктивність ферментного препарату. Виявлено залежність температури плавлення переестерифікованого жиру від температури процесу та кількості ферментного каталізатору. Створюють наукове підґрунтя для складання рецептур різноманітних кондитерських і кулінарних жирів та заміників молочного жиру.

Для ВАТ «Вінницький олійножировий комбінат» створено 3 комплекти нормативних документів (технічних умов) на нові види продукції з використанням ферментативно-переестерифікованих жирів.

Ключові слова: ферментативна переестерифікація, пальмовий олеїн, активність каталізатору, жирові суміші, температура плавлення, твердість, маргарінова продукція.

АННОТАЦИЯ

Музыка Л.А. Совершенствование технологии ферментативной переэтерификации жиров. - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.18.06 - технология жиров, эфирных масел и парфюмерно-косметических продуктов. - Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт» Министерства образования и науки Украины, Харьков, 2008.

Диссертация посвящена разработке научно-обоснованному совершенствованию технологии ферментативной переэтерификации масел и жиров.

Исследованы кинетические и технологические аспекты ферментативной переэтерификации индивидуальных жиров и жировых смесей в присутствии ферментного препарата «Lipozyme TLIM». В качестве тестового жирового субстрата для кинетических

исследований, выбран пальмовый олеин. Выявлен эффект трансформации стереоспецифического распределения ацилов жирных кислот в статистический в молекулах ацилглицеринов переэтерифицированного жира, подтвержденный результатами химической переэтерификации. Разработан простой и доступный метод оценки активности ферментного катализатора «Lipozyme TLIM», основанный на разнице температур плавления исходного и переэтерифицированного пальмового олеина. Показано, что активность и производительность ферментного препарата «Lipozyme TLIM» при его длительном использовании зависит не только от первичных, но и от вторичных продуктов окисления. Это обстоятельство требует тщательной подготовки жирового сырья для переэтерификации. Установлены кинетические зависимости температуры плавления переэтерифицированного жира от температуры процесса и количества ферментного катализатора. Путем математического моделирования, с использованием симплекс-решетчатых планов, получены зависимости температуры плавления и твердости переэтерифицированного жира от вида жирового сырья. Выданы практические рекомендации по применению полученных диаграмм «СОСТАВ-СВОЙСТВО» для составления рецептур маргариновой продукции с заданными физико-механическими свойствами. Для ОАО «Винницкий масложировой комбинат» разработаны 3 комплекта нормативных документов (технических условий) на новые виды продукции, освоенные предприятием, с использованием ферментативно-переэтерифицированных жиров.

Ключевые слова: ферментативная переэтерификация, пальмовый олеин, активность катализатора, жировые смеси, температура плавления, твердость, маргариновая продукция.

THE SUMMARY

Muzyka L.A. Perfecting of the enzyme technology of fats modification. – Manuscript.

Thesis for a candidate degree of technical sciences by speciality 05.18.06 –technology of fats, essential oils and perfume-cosmetic products.– National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute” of Ministry of Education and Science of Ukraine, Kharkiv, 2008.

The dissertation is devoted to the making of the scientific proved enzyme technology of fats modification.

Kinetic and technological aspects of enzyme technology individual fats and fatty mixes at presence of a ferment preparation «Lipozyme TLIM» are investigated. As the test fatty substratum for kinetic researches, is chosen palm olein. The simple and accessible method of an estimation of activity of the ferment catalyst «Lipozyme TLIM», based on a difference of temperatures of fusion initial and modified palm olein is developed. It is shown, that activity and productivity of a ferment preparation «Lipozyme TLIM» at its long use depends not only from primary, but also on by-products of oxidation. Kinetic dependences of temperature of fusion interesterificated fat from temperature of process and quantity of the ferment catalyst are established. By mathematical modelling, with use a simplex-trellised of plans, dependences of temperature of fusion and hardness interesterificated fat on a kind of fatty raw material are received. Practical recommendations on application of the received diagrams "STRUCTURE-PROPERTY" for drawing up of compoundings margarine are given out to production with the set physicommechanical properties. 3 complete sets of normative documents (specifications) for the new kinds of production with use interesterificated fats are developed.

Keywords: enzyme technology of fats modification, palm olein, activity of the catalyst, fatty mixes, temperature of fusion, hardness, margarine production.

Відповідальний за випуск д-р техн. наук, проф. Демидов І.М.

Підп. до друку 24.04.08. Формат 60x90/16.
Папір офсетн. Друк - ризографія. Ум. – друк. арк.0,9.
Гарнітура Times New Roman. Наклад 100 прим. Зам. №

Надруковано у ФОП Ізрайлев Є.М.
Свідоцтво № 04058841 Ф0050331 від 21.03.2001 р.
61024, Харків, вул. Гуданова, 4/10
