

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

Некрасов Павло Олександрович

УДК 665.383:664.31

**НАУКОВО-ПРАКТИЧНІ ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЇ ЖИРІВ
ФУНКЦІОНАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ**

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

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Харків – 2010

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі технології жирів та продуктів бродіння Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» Міністерства освіти і науки України, м. Харків.

Науковий консультант: доктор технічних наук, професор
Гладкий Федір Федорович,
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут», завідувач
кафедри технології жирів та продуктів бродіння

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Мельников Костянтин Олексійович,
Дніпропетровський національний університет
імені Олеся Гончара, м. Дніпропетровськ,
завідувач кафедри харчових технологій

доктор технічних наук, доцент
Дідух Наталія Андріївна,
Одеська національна академія харчових
технологій, м. Одеса,
завідувач кафедри технології молока і сушіння
харчових продуктів

доктор технічних наук, доцент
Коваленко Валентина Олексіївна,
Харківський державний університет харчування
та торгівлі, м. Харків,
професор кафедри гігієни харчування та
мікробіології

Захист відбудеться 10 лютого 2011 р. о 10⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д64.050.05 у Національному технічному університеті «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 «04» січня 2011 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Тимченко В.К.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Однією із актуальних соціальних проблем нашого часу є розроблення нових вітчизняних технологій харчових продуктів функціонального призначення, спрямованих на захист та збереження здоров'я людини. Сучасний науковий досвід у сфері функціонального харчування свідчить про те, що регулярне вживання людиною у їжу сполук, які знижують рівень нейтрального жиру в крові, запобігає виникненню хвороб, пов'язаних з атеросклерозом: ішемічної хвороби серця, інфаркту міокарда, гіперліпідемії та ожирінню. У зв'язку з цим інноваційним напрямком розвитку олійно-жировій галузі є виробництво жирових продуктів, збагачених діацилгліцеридами, та структурованих ліпідів, що мають у своєму складі ацили середньооланцюгових насичених та ω -3 і ω -6 поліненасичених кислот. Найбільш раціональний підхід до створення функціональних жирових продуктів пов'язано з конструюванням багатокомпонентних дисперсних систем, а саме харчових емульсій, що містять різноманітні фізіологічно активні інгредієнти, склад яких забезпечує задані властивості продуктам харчування.

До теперішнього часу недостатньо науково-обґрунтованих підходів до розробки технологій функціональних жирових продуктів, які мають лікувально-профілактичні властивості.

Розв'язання фундаментальної науково-прикладної проблеми – створення теоретично обґрунтованих ефективних способів виробництва жирів функціонального призначення та харчових емульсій на їх основі є реальним вкладом у вирішення національної програми оздоровлення населення, що й визначає актуальність обраної теми досліджень дисертаційної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано на кафедрі технології жирів та продуктів бродіння НТУ «ХП». Дослідження здійснювались в рамках держбюджетних науково-дослідних робіт МОН України: «Перетворення ацилгліцеринів за допомогою ферментів» (№ ДР 0105U000582), «Дослідження ферментативного модифікування ацилгліцеринів за участю етилових ефірів жирних кислот» (№ ДР 0108U001451), «Створення наукових основ нової біокаталітичної енергозберігаючої технології жирів функціонального призначення» (№ ДР 0110U001240), в яких здобувач був відповідальним виконавцем та керівником окремих етапів.

Мета та задачі досліджень. Метою дисертаційної роботи було створення науково-практичних основ ферментативних енергозберігаючих технологій жирів функціонального призначення та харчових емульсій на їх основі, що мають дієтичні і лікувально-профілактичні властивості.

Для досягнення поставленої мети було визначено наступні задачі:

- теоретично обґрунтувати необхідність та доцільність розробки ферментативних технологій отримання жирів з функціональними властивостями;
- встановити механізми ферментативних процесів гліцеролізу та етанолізу жирів, етерифікації жирних кислот гліцерином та етанолом, трансетерифікації жирів і етилових ефірів;

- здійснити комплекс досліджень щодо кінетики ферментативних процесів отримання жирів, збагачених діацилгліцерином, та структурованих ліпідів;

- встановити на підставі математичного моделювання оптимальні параметри процесів, що лежать в основі технологій отримання жирів функціонального призначення; розробити математичну модель щодо рецептур функціональних жирових продуктів, яка дозволяє на основі даних про компонентний склад прогнозувати їх консистенцію та вирішувати зворотню задачу;

- з'ясувати особливості кінетики кристалізації жирів, збагачених діацилгліцерином;

- провести комплекс досліджень впливу вмісту діацилгліцеринів в жирах на поліморфні перетворення кристалічних структур з подальшою розробкою математичної моделі, що дозволяє прогнозувати строк придатності до вживання харчових продуктів функціонального призначення;

- провести реологічні, фізико-хімічні, мікробіологічні дослідження функціональних жирів та збагачених ними харчових систем емульсійної природи;

- здійснити комплекс медико-біологічних досліджень щодо харчової та біологічної цінності жирів функціонального призначення, отриманих за розробленими ферментативними технологіями, та жирових продуктів на їх основі;

- відпрацювати за результатами досліджень науково-обґрунтовані ферментативні технології отримання жирів функціонального призначення у дослідно-промислових умовах.

Об'єкт дослідження – технологія жирів функціонального призначення.

Предмет дослідження – структуровані ліпіди; жири, збагачені діацилгліцерином, та емульсійні системи на їх основі.

Методи дослідження. Теоретичну основу дисертації склали фундаментальні положення технології жирів. Використовувались традиційні та удосконалені спеціальні хімічні, фізичні, фізико-хімічні, мікробіологічні, біохімічні методи, виконані з використанням сучасних приладів, а також методи математичного моделювання, оптимізації та статистичної обробки експериментальних даних. Жирнокислотний та ацилгліцериновий склад жирів аналізувався методом високотемпературної газорідної хроматографії. Дослідження кінетики фазових перетворень, а також ідентифікацію та кількісний аналіз поліморфних модифікацій кристалічних структур жирів здійснювався методами диференційної скануючої калориметрії та рентгеноструктурного аналізу. Аналіз вмісту твердої фази у зразках жирів та систем на їх основі здійснювався методом імпульсного ядерного магнітного резонансу. Морфологію поверхні зразків функціональних жирів і жирових систем вивчали за допомогою скануючої електронної мікроскопії. Стійкість до окиснення досліджуваних жирів визначали методом Rancimat. Реологічні властивості досліджувались методом ротаційної віскозиметрії. Дисперсійний аналіз жирових емульсій здійснювався шляхом мікроскопування з подальшою комп'ютерною обробкою отриманих знімків.

Наукова новизна отриманих результатів полягає у тому, що вперше встановлено наступне:

- науково обґрунтовано використання ферментативних технологій при

виробництві функціональних жирових систем, що виключає недоліки традиційних хімічних процесів;

- встановлено механізми ферментативних процесів: гліцеролізу та етанолізу жирів, етерифікації жирних кислот гліцерином та етанолом, а також трансетерифікації жирів та етилових ефірів;

- встановлено основні закономірності кінетики ферментативних процесів отримання жирів функціонального призначення та розроблено відповідні математичні моделі;

- визначено термодинамічні параметри та зроблено висновки щодо внеску кожної з реакцій, які протікають під час ферментативного гліцеролізу та трансетерифікації жирів, в перебіг загальних процесів у цілому;

- комбінуванням методів генетичних алгоритмів і нейронних мереж оптимізовано за критерієм максимального виходу цільових продуктів параметри ферментативних процесів, що лежать в основі технологій отримання жирів функціонального призначення;

- на основі математичного моделювання уточнено основні закономірності кінетики кристалізації жирів, збагачених діацилгліцеридами;

- встановлено, що введення діацилгліцеринів до складу харчових жирових систем сприяє інгібуванню процесу поліморфних перетворень;

- розроблено математичні моделі, які дозволяють визначати вміст β' форми кристалів у жирових системах функціонального призначення при заданих рецептурах, температурах та термінах зберігання, а також на основі даних про компонентний склад жирової основи прогнозувати вміст твердої фази за різних температур;

- встановлено, що уведення діацилгліцеринів в жирові системи сприяє утворенню емульсій, що характеризуються більш високими показниками дисперсності, ступеня структурованості та стійкості до окиснення;

- з'ясовано, що функціональні жирові продукти емульсійної природи за умови збагачення їх діацилгліцеридами виявляють підвищену стійкість до мікробіологічного псування;

- доведено, що отримані за ферментативними технологіями структуровані ліпіди, жири, збагачені діацилгліцеридами, а також функціональні жирові продукти на їх основі є нетоксичними, позитивно впливають на основні метаболічні процеси в організмі, проявляючи гіпохолестеринемічні, гіпотриацилгліцеринемічні, антиатерогенні та антиоксидантні властивості.

Практичне значення одержаних результатів для олійно-жирової галузі полягає у розробці ферментативних технологій жирів функціонального призначення, які мають лікувально-профілактичні властивості.

Отримані за ферментативними технологіями структуровані ліпіди, жири, збагачені діацилгліцеридами, а також маргарини та майонези на їх основі апробовано в умовах Національного фармацевтичного університету (м. Харків) та Харківського національного медичного університету. Згідно з результатами медико-біологічних випробувань рекомендовано застосування вказаних функціональних жирових продуктів в лікувально-профілактичному харчуванні.

Проведено дослідно-промислово апробацію розроблених технологій та

рецептур функціональних жирових продуктів на ВАТ «Іллічівський олійножировий комбінат» (м. Іллічівськ). Розроблені технології дають змогу вирішувати важливу соціально-економічну проблему забезпечення населення продуктами функціонального та лікувально-профілактичного призначення.

Технічну новизну розробок захищено 2 патентами України.

Теоретичні, технологічні та методологічні розробки дисертації використовуються в навчальному процесі кафедри технології жирів та продуктів бродіння НТУ «ХП» під час викладення дисциплін «Хімія жирів», «Основи ферментології», «Технологія переробки жирів», проведенні лабораторних занять, виконанні науково-дослідних і дипломних робіт бакалаврів, спеціалістів та магістрів.

Особистий внесок здобувача. Усі наукові результати, що викладено в дисертації та винесено на захист, отримано особисто здобувачем. Серед них: аналіз стану проблеми; наукове обґрунтування і формування мети, завдань, основних напрямків дисертаційної роботи; проведення теоретичних і експериментальних досліджень; розробка методології та принципів концепції ферментативного модифікування жирів; аналіз і інтерпретація наукових результатів; узагальнення інформації та формулювання висновків.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи доповідались, обговорювались і були схвалені на: IV Міжнародній конференції «Масложировая промышленность-2005» (Київ, 2005 р.); XIV, XV, XVI, XVII, XVIII Міжнародних науково-практичних конференціях «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» (Харків, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010 рр.); LXXIV Науковій конференції молодих вчених «Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті» (Київ, 2008 р.); IV, V Міжнародних науково-практичних конференціях «Пищевые технологии – 2008, 2009», (Одеса, 2008, 2009 рр.); I, II, III Міжнародних науково-технічних конференціях «Хімія і технологія жирів. Перспективи розвитку олійно-жирової галузі» (Алушта, 2008, 2009, 2010 рр.); V Міжнародній науково-практичній конференції «Образование и наука на 21 век» (Софія, 2009 р.); XVIII Міжнародній науково-практичній конференції ««КАЗАНТИП-ЭКО-2010. Экология, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей среды и здоровье человека» (Щелкіно, 2010 р.); Міжнародній науково-практичній конференції ««Интегрированные технологии и энергосбережение – ИТЭ-2010» (Алушта, 2010 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Новітні технології, обладнання, безпека та якість харчових продуктів: сьогодення та перспективи» (Київ, 2010 р.).

Публікації. Основні положення і наукові результати дисертаційної роботи опубліковано в 48 наукових працях, в тому числі 27 статей у наукових фахових виданнях ВАК України (з них 11 – без співавторів) та 2 патенти України.

Структура дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, 10 розділів, висновків, додатків та списку літератури. Повний обсяг дисертації становить 389 сторінок; 79 рисунків та 49 таблиць по тексту; 14 додатків на 61 сторінці; список використаних літературних джерел з 520 найменувань на 58 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми та її зв'язок з науковими програмами. Сформульовано мету, задачі, об'єкт та предмет досліджень, надано загальну характеристику роботи.

У першому розділі здійснено аналітичний огляд науково-технічної інформації та узагальнено сучасні тенденції в області теоретичних, а також експериментальних досліджень щодо проблем створення інноваційних технологій виробництва функціональних жирів та продуктів на їх основі.

Доведено перспективність та обґрунтовано необхідність розробки ферментативних технологій отримання жирів функціонального призначення та їх впровадження в олійно-жирову галузь. Поряд з цим показано, що до теперішнього часу недостатньо системної інформації щодо методології створення вказаних технологій та комплексного вивчення відповідних біокаталітичних процесів.

Відзначено, що виробництво функціональних жирових продуктів харчування нового покоління повинне відповідати сучасному рівню наукомісткого розвитку олійно-жирової галузі; це вимагає застосування математичних моделей, які дозволяють оптимізувати процеси одержання зазначених продуктів і їх рецептурний склад.

На підставі аналізу літературних даних сформульовано конкретні завдання досліджень та вибрані шляхи їх вирішення.

У другому розділі представлено об'єкти досліджень, якими були ферментативні технології структурованих ліпідів і жирів, збагачених діацилгліцеридами, а також функціональні емульсійні системи на їх основі. При цьому детально описано використані методики проведення експериментів, алгоритми обробки отриманих даних із зазначенням використаної технічної апаратури

Ацилгліцериновий та жирнокислотний склад жирів аналізувався методом високотемпературної газорідної хроматографії (хроматографи Clarus 500 Gas Chromatography, Shimadzu GC-2010 Gas Chromatography Shimadzu Corporation). Ідентифікацію, кількісний аналіз поліморфних модифікацій кристалічних структур жирів, а також дослідження кінетики фазових перетворень здійснювались методами рентгеноструктурного аналізу (дифрактометр ДРОН-3М) та диференційної скануючої калориметрії (термоаналізатор Jade DSC). Вміст твердої фази у зразках жирів та продуктів на їх основі визначався методом імпульсного ядерного магнітного резонансу (ЯМР спектрометр Minispec mq 40). Морфологію поверхні зразків функціональних жирів і жирових систем вивчали за допомогою скануючої електронної мікроскопії (мікроскоп JSM-6390LV). Стійкість до окиснення досліджуваних жирів визначали методом Rancimat (прибор 743 Rancimat). Структурно-механічні властивості жирових систем досліджувались методом ротаційної віскозиметрії (віскозиметри моделей OFITE та Brookfield Programmable DV-II+), а їх ступінь дисперсності – методом мікроскопування (бінокулярний мікроскоп UNICO G380) з подальшим комп'ютерним аналізом знімків.

Схему проведення комплексних досліджень представлено на рис. 1.



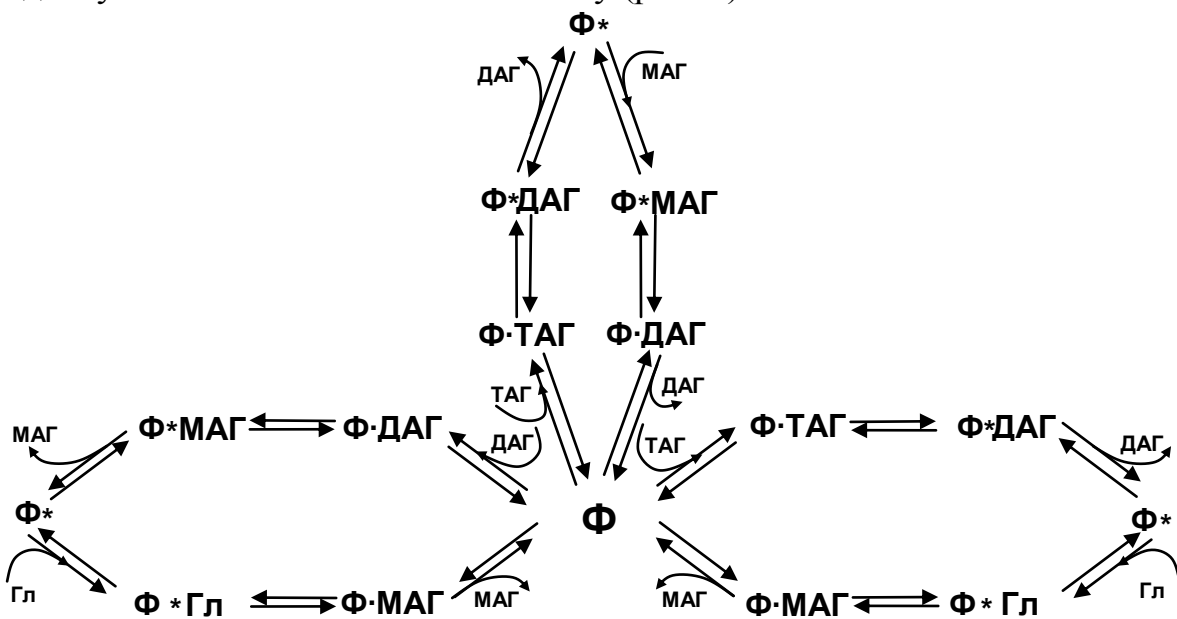
Рис. 1. Структурна схема досліджень

При обробці експериментальних даних застосовувались наступні методи моделювання та оптимізації: поверхонь відклику, симплекс-центроїдні плани, комбінування штучних нейронних мереж і генетичних алгоритмів, деформованого багатогранника Нелдера-Міда та алгоритм випадкового багатомірного пошуку. Експериментальні дослідження властивостей функціональних жирів та продуктів на їх основі виконувалися відповідно до чинних стандартів і способів вимірювань.

У третьому розділі наведено результати досліджень механізмів ферментативних процесів, що є складовими технологій отримання жирів функціонального призначення.

Для цього проводились відповідні ферментативні реакції модельних сумішей. Відстежувались зміни складу реакційних систем у часі. Математична обробка результатів експериментів дала можливість визначити залежності початкових швидкостей реакцій від концентрацій вихідних субстратів в аналітичному та графічному видах. На основі отриманих даних здійснювалась ідентифікація механізмів ферментативних процесів гліцеролізу та етанолізу жирів, етерифікації жирних кислот гліцерином та етанолом, а також трансетерифікації жирів та етилових ефірів.

Зокрема встановлено, що ферментативний процес гліцеролізу жирів підпорядковується пінг-понг бі-бі механізму (рис. 2).



Ф – фермент; ТАГ – триацилгліцерин; ДАГ – діацилгліцерин; МАГ – моноацилгліцерин; Гл – гліцерин; Ф·ТАГ, Ф·ДАГ, Ф·МАГ – фермент-ацилгліциринові комплекси; Ф*ДАГ, Ф*МАГ, Ф*Гл – фермент-ацильний комплекс у зв'язаній формі; Ф* – фермент-ацильний комплекс у вільній формі

Рис. 2. Схема механізму ферментативного гліцеролізу

Спочатку вільний фермент зв'язується з першим субстратом. Фермент-ацилгліцириновий комплекс, що утворюється при цьому, трансформується у фермент-ацильний комплекс у зв'язаній формі. При цьому відбувається перенесення ацильної групи від субстрату на фермент із наступним відщепленням продукту реакції. Потім фермент-ацильний комплекс, що залишився у вільній формі, зв'язується із другим субстратом з передачею на нього ацильної групи. Згодом, комплекс, що утворився, розпадається на другий продукт реакції та вільний фермент. Необхідно відзначити, що всі наведені в схемі етапи реакцій є зворотними.

За аналогічним механізмом протікає ферментативний етаноліз жирів. Але треба відзначити, що у вказаному процесі етанол виконує роль конкурентного

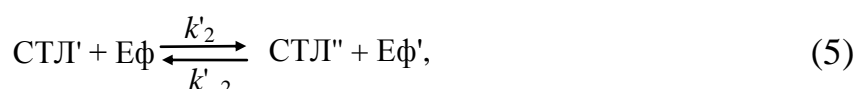
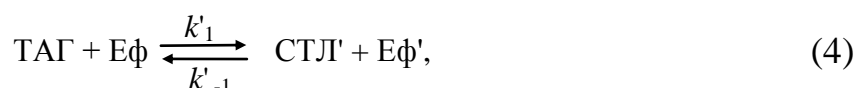
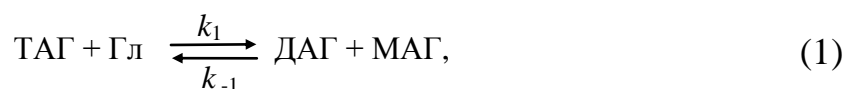
частини схеми) – з триацилгліцерином або однозаміщеним структурованим ліпідом (ТАГ або СТЛ'). У всіх випадках при цьому утворюються комплекси (Ф·Еф, Ф·ТАГ, Ф·СТЛ'), які трансформуються у фермент-ацильні комплекси у зв'язаній формі (Ф#Ет, Ф*ДАГ, Ф*ДАГ'). При цьому відбувається перенесення ацильної групи від субстрату на фермент із наступним відщепленням проміжних продуктів реакції – відповідно етанолу (Ет) та діацилгліцеринів (ДАГ та ДАГ'). Далі фермент-ацильні комплекси (Ф# або Ф*), що залишились у вільній формі, зв'язуються в першому випадку з проміжними діацилгліцеринами (ДАГ та ДАГ'), а в другому – відповідно з проміжним етанолом (Ет). Потім відбувається передача ацильної групи середньоланцюгових та довголанцюгових кислот на проміжні субстрати з формуванням відповідно одно- та двозаміщеного структурованих ліпідів (СТЛ' і СТЛ'') та етилового ефіру довголанцюгової кислоти (Еф') у складі комплексів з ферментом (Ф·СТЛ', Ф·Еф' та Ф·СТЛ''). Комплекс Ф·СТЛ' може далі зворотно або трансформуватись у фермент-ацильний комплекс у зв'язаній формі Ф*ДАГ', який далі піддається серії перетворень за викладеною вище схемою, або вивільнити однозаміщений структурований ліпід (СТЛ').

У випадку з комплексами Ф·Еф' та Ф·СТЛ'' відбувається їх розпад з утворенням вільної форми ферменту (Ф) та кінцевих продуктів реакції – етилового ефіру довголанцюгової кислоти (Еф') та двозаміщеного структурованого ліпиду (СТЛ'').

Результати досліджень механізмів ферментативних процесів є фундаментом для складання цілісної, науково-обгрунтованої картини їх кінетики.

У четвертому розділі представлено результати експериментальних досліджень та математичного моделювання кінетики ферментативних процесів отримання жирів функціонального призначення.

Проведені дослідження з вивчення механізмів ферментативного гліцеролізу та трансетерифікації жирів показали, що вказані процеси обумовлені одночасним перебігом трьох реакцій (1–3) та двох реакцій (4,5) відповідно:



де $k_1, k_2, k_3, k'_1, k'_2$ є константами швидкостей прямих реакцій, і $k_{-1}, k_{-2}, k_{-3}, k'_{-1}, k'_{-2}$ – відповідні величини для зворотних реакцій.

Математичну модель вказаних ферментативних процесів представлено системою нелінійних диференціальних рівнянь (6) та (7), що описують зміну концентрацій вихідних субстратів і продуктів реакцій у часі:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d \text{ТАГ}}{d\tau} &= -k_1[\Gamma_{\text{Л}}][\text{ТАГ}] + k_{-1}[\text{ДАГ}][\text{МАГ}] - k_3[\text{ТАГ}][\text{МАГ}] + k_{-3}[\text{ДАГ}]^2, \\ \frac{d \text{ДАГ}}{d\tau} &= k_1[\Gamma_{\text{Л}}][\text{ТАГ}] - k_{-1}[\text{ДАГ}][\text{МАГ}] - k_2[\Gamma_{\text{Л}}][\text{ДАГ}] + k_{-2}[\text{МАГ}]^2 + 2k_3[\text{ТАГ}][\text{МАГ}] - 2k_{-3}[\text{ДАГ}]^2, \\ \frac{d \text{МАГ}}{d\tau} &= k_1[\Gamma_{\text{Л}}][\text{ТАГ}] - k_{-1}[\text{ДАГ}][\text{МАГ}] + 2k_2[\Gamma_{\text{Л}}][\text{ДАГ}] - 2k_{-2}[\text{МАГ}]^2 - k_3[\text{ТАГ}][\text{МАГ}] + k_{-3}[\text{ДАГ}]^2, \\ \frac{d \Gamma_{\text{Л}}}{d\tau} &= -k_1[\Gamma_{\text{Л}}][\text{ТАГ}] + k_{-1}[\text{ДАГ}][\text{МАГ}] - k_2[\Gamma_{\text{Л}}][\text{ДАГ}] + k_{-2}[\text{МАГ}]^2. \end{aligned} \right\} (6)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{d \text{ТАГ}}{d\tau} &= -k'_1[\text{ТАГ}][\text{Еф}] + k'_{-1}[\text{СТЛ}'][\text{Еф}'], \\ \frac{d \text{Еф}}{d\tau} &= -k'_1[\text{ТАГ}][\text{Еф}] + k'_{-1}[\text{СТЛ}'][\text{Еф}'] - k'_2[\text{СТЛ}'][\text{Еф}'] + k'_{-2}[\text{СТЛ}''][\text{Еф}'], \\ \frac{d \text{Еф}'}{d\tau} &= k'_1[\text{ТАГ}][\text{Еф}] - k'_{-1}[\text{СТЛ}'][\text{Еф}'] + k'_2[\text{СТЛ}'][\text{Еф}'] - k'_{-2}[\text{СТЛ}''][\text{Еф}'], \\ \frac{d \text{СТЛ}'}{d\tau} &= k'_1[\text{ТАГ}][\text{Еф}] - k'_{-1}[\text{СТЛ}'][\text{Еф}'] - k'_2[\text{СТЛ}'][\text{Еф}'] + k'_{-2}[\text{СТЛ}''][\text{Еф}'], \\ \frac{d \text{СТЛ}''}{d\tau} &= k'_2[\text{СТЛ}'][\text{Еф}'] - k'_{-2}[\text{СТЛ}''][\text{Еф}']. \end{aligned} \right\} (7)$$

Процес моделювання здійснювався в середовищі Mathcad 14 (Parametric Technology Corporation) і полягав в ідентифікації параметрів побудованих моделей з використанням алгоритму випадкового багатомірного пошуку – методу комплексів, у ході якого проводилася мінімізація помилок між експериментальними та модельними даними. Початкові умови для рішення систем (6) і (7) обирались за результатами попереднього моделювання із застосуванням методу деформовуваного багатогранника Нелдера-Міда.

У якості чисельної процедури рішення диференціальних рівнянь використано метод Рунге-Кутта IV порядку. Отримані дані використовувалися для обчислення цільової функції $J(k)$, яка фактично становила помилку між експериментальними та модельними даними

$$J(k) = \sum_{i=0}^m \|x_i - \bar{x}(t_i, x^0, k)\|^2, \quad (8)$$

де x_i – значення вектора станів системи, отримані експериментальним шляхом у момент часу t_i ; $\bar{x}(t_i, x^0, k)$ – значення вектора станів системи, обчислені з використанням обраної процедури імітаційного моделювання в момент часу t_i з початковими умовами $x^0 = x_0 = \bar{x}(t_0, x^0, k)$; k – вектор параметрів системи; m – кількість наборів експериментальних даних.

У результаті було визначено чисельні значення констант швидкостей прямих і зворотних реакцій (1–5), які протікають у ферментативних процесах гліцеролізу та трансетерифікації жирів (табл. 1). Обчислені значення відповідних констант рівноваги наведено в табл. 2.

Таблиця 1

Константи швидкостей (моль·ч⁻¹·год⁻¹)

Реакція	Значення констант швидкостей при різних температурах					
	50 °С		60 °С		70 °С	
	Пряма	Зворотна	Пряма	Зворотна	Пряма	Зворотна
ТАГ+Гл \rightleftharpoons ДАГ + МАГ	0,0633	0,0009	0,0961	0,0011	0,1407	0,0012
ДАГ + Гл \rightleftharpoons 2МАГ	0,0381	0,0013	0,0543	0,0014	0,0988	0,0016
ТАГ + МАГ \rightleftharpoons 2ДАГ	0,0086	0,0005	0,0166	0,0007	0,0267	0,0009
ТАГ + Еф \rightleftharpoons СТЛ' + Еф'	0,0258	0,0041	0,0382	0,0052	0,0530	0,0058
СТЛ' + Еф \rightleftharpoons СТЛ'' + Еф'	0,0131	0,0062	0,0232	0,0077	0,0342	0,0091

Таблиця 2

Константи рівноваги (K_p)

Реакція	Значення констант рівноваги при різних температурах		
	50 °С	60 °С	70 °С
ТАГ+Гл \rightleftharpoons ДАГ + МАГ	70,33	87,36	117,25
ДАГ + Гл \rightleftharpoons 2МАГ	29,30	38,79	61,75
ТАГ + МАГ \rightleftharpoons 2ДАГ	17,20	23,71	29,67
ТАГ + Еф \rightleftharpoons СТЛ' + Еф'	6,29	7,35	9,14
СТЛ' + Еф \rightleftharpoons СТЛ'' + Еф'	2,11	3,01	3,76

Результати, представлені у табл. 1 і 2, дали можливість розрахувати термодинамічні характеристики досліджуваних реакцій та їх енергій активацій, що представлено в табл. 3 та 4 відповідно.

Таблиця 3

Термодинамічні характеристики

Реакція	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль			ΔS , кДж/(моль·К)		
		50 °С	60 °С	70 °С	50 °С	60 °С	70 °С
ТАГ+Гл \rightleftharpoons ДАГ + МАГ	23,50	-11,42	-12,38	-13,59	0,11	0,11	0,11
ДАГ + Гл \rightleftharpoons 2МАГ	34,24	-9,07	-10,13	-11,76	0,13	0,13	0,13
ТАГ + МАГ \rightleftharpoons 2ДАГ	25,15	-7,64	-8,77	-9,67	0,10	0,10	0,10
ТАГ + Еф \rightleftharpoons СТЛ' + Еф'	17,18	-4,94	-5,52	-6,31	0,07	0,07	0,07
СТЛ' + Еф \rightleftharpoons СТЛ'' + Еф'	26,66	-2,01	-3,05	-3,78	0,09	0,09	0,09

Таблиця 4

Енергія активації (кДж/моль)

Реакція	Пряма	Зворотна
ТАГ+Гл \rightleftharpoons ДАГ + МАГ	36,21	8,26
ДАГ + Гл \rightleftharpoons 2МАГ	56,84	12,68
ТАГ + МАГ \rightleftharpoons 2ДАГ	45,13	23,87
ТАГ + Еф \rightleftharpoons СТЛ' + Еф'	31,10	10,37
СТЛ' + Еф \rightleftharpoons СТЛ'' + Еф'	36,85	15,86

Аналіз наведених даних дозволяє зробити висновок, що усі реакції є ендотермічними, тобто протікають із поглинанням тепла. Про це свідчать позитивні значення теплового ефекту ΔH і перевага чисельних значень енергії активації в прямому напрямку над відповідними величинами для зворотних. Зі зростанням температури для всіх представлених реакцій значення ΔG зменшується, тобто тим переважніше реакції йдуть убік утворення продуктів.

Для процесу гліцеролізу реакції (2) і (3) більш ускладненні у порівнянні з реакцією (1), оскільки при всіх температурах спостерігається наступне співвідношення $\Delta G_1 < \Delta G_2 < \Delta G_3$. Крім того, порівнюючи чисельні значення енергій активації, можна прогнозувати, що температурна залежність виходу діацилгліцеринів має максимум, після якого буде спостерігатися зниження даного показника за рахунок різкого зростання швидкості реакції (2), що має найбільше значення енергії активації в порівнянні з реакціями (1) та (3).

Для процесу трансетерифікації при всіх температурах значення ΔG реакції (4) менше аналогічного показника для реакції (5). Це дозволяє зробити висновок, що реакції (5) більш ускладнена і є лімітуючою для всього процесу в цілому.

В п'ятому розділі викладено дослідження щодо оптимізації технологічних параметрів процесів виробництва функціональних жирів ферментативними методами етерифікації жирних кислот етанолом, трансетерифікації і гліцеролізу жирів з використанням як критерію максимального виходу цільових продуктів. Результати проведених робіт з вивчення механізму та кінетики вказаних процесів показали, що їх протікання визначається чотирма основними факторами: співвідношенням вихідних субстратів, кількістю ферменту, температурою та часом. Шляхом проведення комплексу експериментів, в яких варіювались зазначені параметри, були отримані вибірки, що використовувались для навчання штучних нейронних мереж.

Попереднє моделювання ферментативних процесів полягало у визначенні структури мереж, яке здійснювалось за допомогою проведення ряду обчислювальних експериментів з різними параметрами топології – кількість шарів, кількість нейронів у шарі, активаційна функція та інші. У результаті для апроксимації експериментальних даних були побудовані відповідні тришарові мережі прямої передачі сигналу. Структура розробленої мережі, яка використовувалась для моделювання гліцеролізу жирів, представлена на рис. 4.

В наведеному випадку мережа мала 21 і 9 нейронів в першому й другому (схованих) шарах відповідно, і 1 нейрон у третьому (вихідному) шарі. При моделюванні процесів етерифікації жирних кислот етанолом та трансетерифікації жирів мережі у схованих шарах мали відповідно 5 і 7 та 5 і 9 нейронів, а у вихідних – по 1 нейрону. В усіх випадках у якості функції активації схованих шарів і вихідного шару була обрана гіперболічна тангенціальна функція. Як функцію оцінки якості навчання був використаний комбінований критерій якості. У якості алгоритму адаптації та навчання – алгоритм Левенберга-Макрвардта. Кількість епох навчання – 100. Середнє значення абсолютного

відхилення модельних даних від експериментальних у навчальних вибірках складало від 1,6 % до 2,2 %, а у верифікаційних – від 1,9 % до 2,8 %.

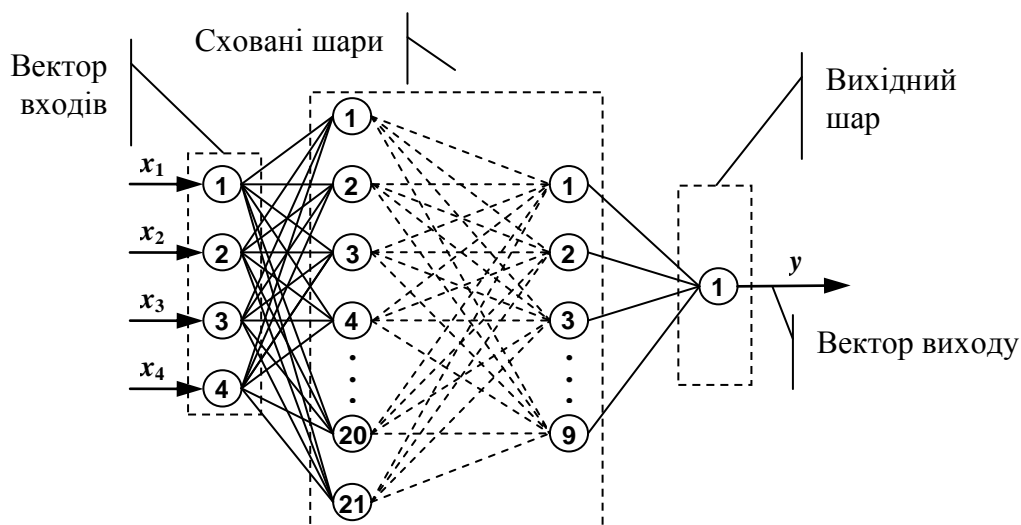


Рис. 4. Схема тришарової мережі прямої передачі сигналу

Розроблені в результаті конструювання, навчання і верифікації багатошарові штучні нейронні мережі далі використовувались для побудови цільової функції оптимізації ферментативних процесів методом генетичних алгоритмів. Задавались наступні значення параметрів апарата генетичних алгоритмів: обсяг вибірки – 200, кількість елітних нащадків – 20, кількість поколінь – 50. У якості функцій мутації та схрещування використовувалися відповідно адаптивна і евристична функції.

Програмну реалізацію апаратів штучних нейронних систем та генетичних алгоритмів було виконано у середовищі MATLAB 7 (The Mathworks, Inc.).

В результаті було встановлено оптимальні параметри процесу ферментативного гліцеролізу жирів, спрямованого на виробництво діацилгліцеринів: мольне співвідношення триацилгліцеринів і гліцерину – 1:1, кількість ферменту – 10 % мас. по відношенню до маси реакційної суміші, температура – 70 °С, час реакції – 90 хвилин. За цих умов досягається значення вмісту діацилгліцеринів 52,2 % мас. у кінцевій реакційній суміші. Знайдено оптимальні параметри процесу ферментативної етерифікації жирних кислот етанолом, а саме максимальний ступінь перетворення жирних кислот у відповідні етилові ефіри (98,2 %) спостерігається при еквімолярному співвідношенні жирних кислот і етанолу, вмісту ферменту по відношенню до маси реакційної суміші – 15 %, температурі – 60 °С, часу реакції – 240 хвилин. Встановлено оптимальні параметри процесу отримання структурованих ліпідів методом ферментативної трансетерифікації жирів: мольне співвідношення триацилгліцеринів і етилових ефірів – 1:8, кількість ферменту – 10 % від маси реакційної суміші, температура – 70 °С, час реакції – 300 хвилин. При вказаних параметрах досягається найвищий змодельований та підтверджений експериментально ступінь перетворення вихідних триацилгліцеринів – 92,7 %.

Подальші дослідження були спрямовані на встановлення раціональних параметрів процесу молекулярної дистиляції, спрямованого на підвищення вмісту діацилгліцеринів в продуктах гліцеролізу жирів. Критерієм оптимізації було обрано вміст діацилгліцеринів, незалежними факторами, що варіювались, – температура та час дистиляції. Для моделювання та оптимізації було обрано метод поверхонь відклику. Аналіз отриманих експериментальних даних було виконано за допомогою пакета Statistica 9 (StatSoft, Inc.).

Попередній етап моделювання дозволив встановити, що найбільший вміст ДАГ спостерігається в інтервалі температур 135–155 °С за умов часу дистиляції в межах 1,8–3,2 години (рис. 5).

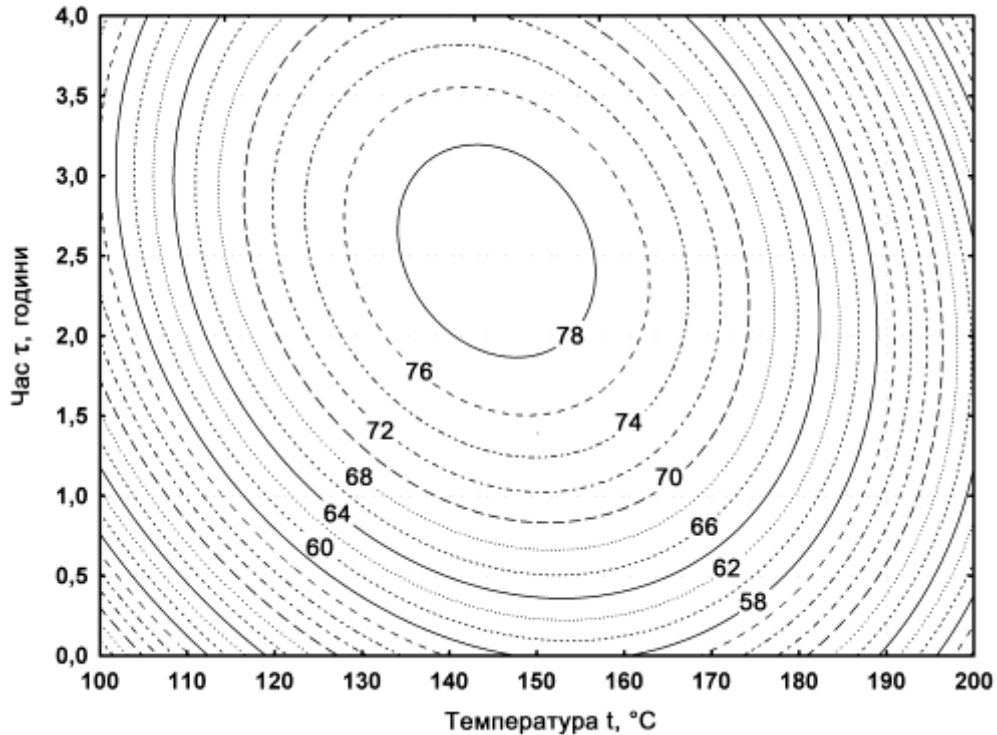


Рис. 5. Контурний графік впливу температури та часу дистиляції на вміст ДАГ, % мас., в цільовому продукті

Основний етап моделювання здійснювався у вказаній області факторного простору. Отримане за допомогою математичної обробки експериментальних даних рівняння моделі має вигляд

$$f = -1898,359 + 26,320 \cdot t - 0,090 \cdot t^2 + 61,648 \cdot \tau - 9,892 \cdot \tau^2 - 0,079 \cdot t \cdot \tau, \quad (9)$$

де f – вміст ДАГ, t та τ – відповідно температура та час дистиляції.

Перевірка значущості коефіцієнтів регресії за допомогою діаграми Парето показала, що всі коефіцієнти регресії значущі. Адекватність отриманої моделі було встановлено за результатами дисперсійного аналізу ($\alpha = 0,05$).

В графічному вигляді сукупний вплив температури та часу молекулярної дистиляції на величину вмісту діацилгліцеринів, що описується поліномом (9), представлено на рис. 6.

Згідно з розрахунками, критична точка, яка відповідає максимальній ве-

личині вмісту ДАГ (84% мас.) в області найбільших значень функції відклику, спостерігається при температурі 145 °С та часу дистиляції впродовж 2,65 години, що підтверджується графічним зображенням на рис. 6.

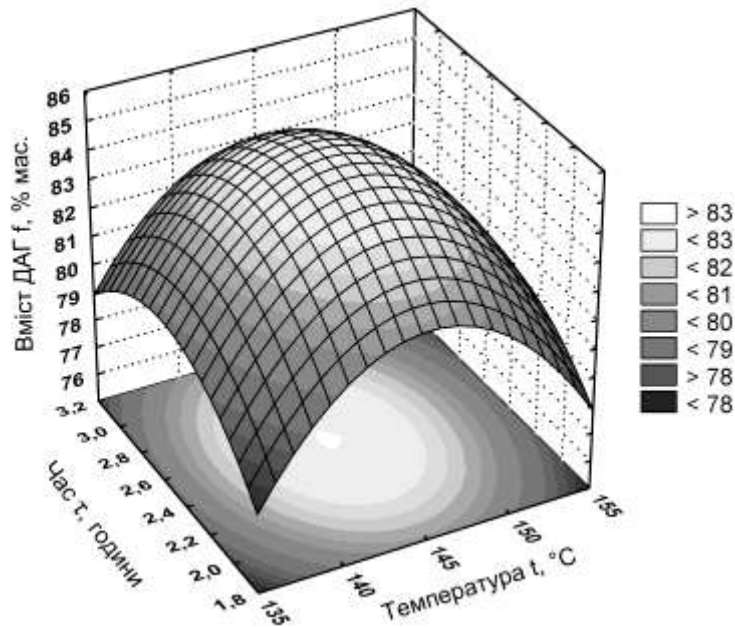


Рис. 6. Залежність величини вмісту діацилгліцеринів від температури та часу дистиляції в області найбільших значень функції відклику

Зменшення вмісту ДАГ за критичною точкою пояснюється тим, що при температурах вище 145 °С при залишковому тиску 0,01 Па починається процес відгону діацилгліцеринів, про що свідчить перегиб поверхні відклику (рис. 6).

У шостому розділі представлено дослідження впливу діацилгліцеринів на кінетику кристалізації та поліморфні перетворення кристалічних структур функціональних жирів і жирових емульсій на їх основі.

Вивчалась кінетика кристалізації жирових систем, що містили від 10 % до 80 % мас. діацилгліцеринів, в діапазоні температур від 5 °С до 35 °С. Процес відстежувався за вмістом твердої фази, який встановлювався методом імпульсного ЯМР. Математична обробка отриманих експериментальних даних дала можливість встановити залежності трьох основних параметрів процесу – константи швидкості кристалізації (k), часу індукції ($\tau_{\text{інд}}$) і максимальної кількості твердої фази (Q_{max}) – від температури кристалізації (t , °С) і вмісту діацилгліцеринів у системі (f , %). З'ясовано, що константа швидкості кристалізації та час індукції мають експонентну залежність від зазначених змінних:

$$k = a \cdot \exp(b \cdot f - p \cdot t), \quad (10)$$

$$\tau_{\text{інд}} = \exp(m \cdot t - n \cdot f + c), \quad (11)$$

де a , b , p , m , n , c – константи.

В той же час максимальна кількість твердої фази – логарифмічну залежність і визначається узагальненим виразом

$$Q_{\text{max}} = w \cdot \ln(f) - v \cdot \ln(t) + s, \quad (12)$$

де w , v , s – константи.

На основі отриманих результатів та загальних теоретичних уявлень щодо процесів кристалізації ліпідів встановлено аналітичну залежність, яке описує кінетику кристалізації жирів, збагачених діацилгліцеринами

$$Q = (w \cdot \ln(f) - v \cdot \ln(t) + s) \cdot (1 - e^{-a \cdot e^{b \cdot f - p \cdot t} \cdot (\tau - e^{m \cdot t - n \cdot f + c})}). \quad (13)$$

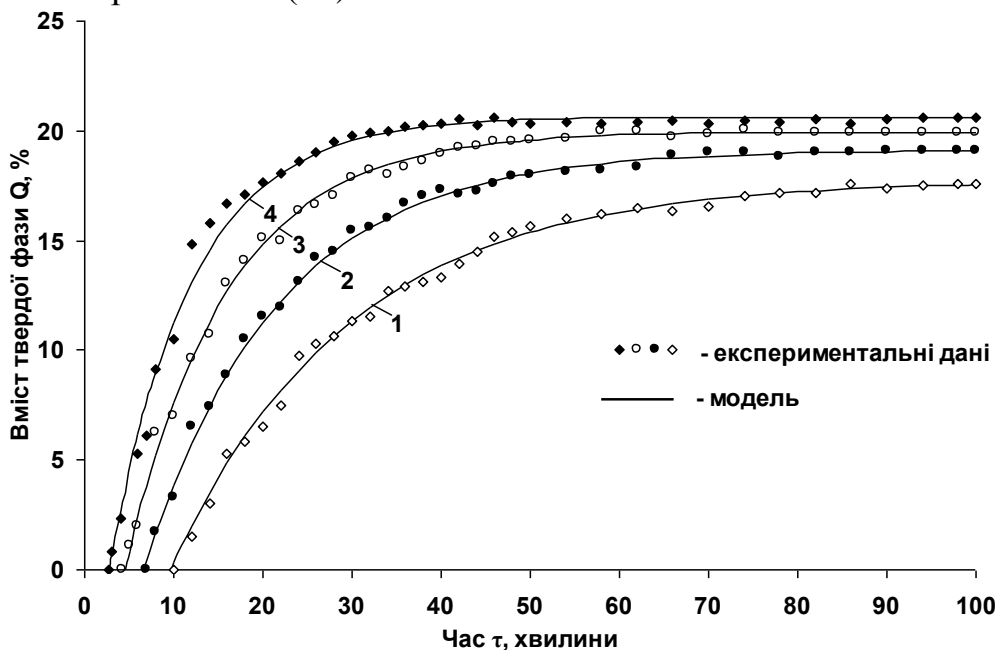
Розрахункові значення констант, наведених у рівнянні (13), для пальмової олії, збагаченої діацилгліцеринами, представлено в табл. 5.

Таблиця 5

Значення констант для теоретичного розрахунку процесу кристалізації

Константа	w	v	s	a	b	p	m	n	c
Значення	2,003	20,695	73,742	0,062	0,014	0,025	0,034	0,019	1,956

На рис. 7 наведено кінетику кристалізації пальмової олії, збагаченої діацилгліцеринами, що була отримана експериментальним шляхом і теоретично розрахована за рівнянням (13).



1 – 20% мас. ДАГ, 2 – 40% мас. ДАГ, 3 – 60% мас. ДАГ, 4 – 80% мас. ДАГ.

Рис. 7. Залежність вмісту твердої фази від часу кристалізації при 20 °C

В цьому ж розділі представлено дослідження щодо впливу діацилгліцеринів на поліморфні перетворення жирових систем. Вивчались особливості перетворень поліморфних форм трипальмітину, збагаченого діацилгліцеринами. Як зразок зіставлення використано чистий три пальмітин. До і після термостатування в умовах, що ініціювали перехід із нестабільної α модифікації в стабільну β форму, в зразках здійснювалась ідентифікація поліморфних форм за малими інтервалами кристалічних структур шляхом рентгеноструктурного аналізу. У випадку з трипальмітином, збагаченим ДАГ, після термостатування поряд з початком утворення стабільної β форми все ще спостерігався інтенсивний максимум малих інтервалів α поліморфної модифікації. В аналогічних умовах чистий трипальмітин повністю трансформувався в β поліморфну фор-

му. Таким чином, введення діацилгліцеринів спричиняє сповільнення поліморфних перетворень в жирах.

Подальші дослідження щодо вивчення впливу діацилгліцеринів на перебіг процесів поліморфних перетворень проводились за допомогою диференційної скануючої калориметрії (ДСК). Було отримано термограми плавлення чистих триацилгліцерину та діацилгліцерину (відповідно тристеарину та sn-1,3-діпальмітину зі ступенем чистоти $\geq 99\%$ за даними виробника, фірми Sigma-Aldrich), а також модельних сумішей, що склалися з 90 % мас. триацилгліцерину та 10 % мас. діацилгліцерину. На термограмі плавлення тристеарину спостерігався поліморфний перехід $\alpha \rightarrow \beta$ форму кристалів жиру через розплав. Зокрема, при температурах 56,39 °C та 73,65 °C були наявні два ендотермічних піки, що відповідали плавленню α та β поліморфних форм кристалів; та один екзотермічний пік при температурі 63,50 °C, який відображав процес рекристалізації розплаву α поліморфної форми в β модифікацію. Для sn-1,3-діпальмітину була характерна наявність лише однієї високоплавкої поліморфної форми, ендотермічний пік плавлення якої спостерігався при температурі 75,35 °C.

Аналіз термограми плавлення триацилгліцерину, збагаченого діацилгліцеринном (рис. 8), дозволяє констатувати наступне.

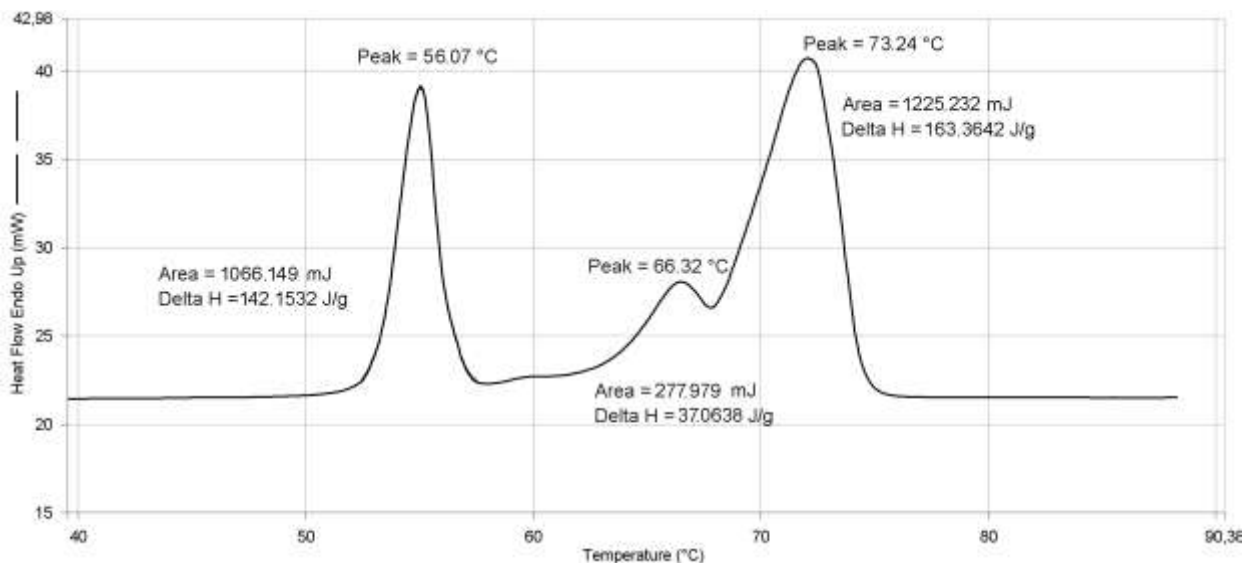


Рис. 8. Термограма плавлення триацилгліцерину, збагаченого діацилгліцеринном

Окрім наявності α та β форм кристалів, ендотермічні піки плавлення яких спостерігались й у випадку з чистим триацилгліцеринном, на термограмі при температурі 66,32 °C присутен ендотермічний пік, характерний для β' форми. Відношення ентальпій плавлення α форми триацилгліцерину в присутності діацилгліцерину і α форми чистого триацилгліцерину більше одиниці. У той же час зазначене відношення ентальпій для β форми менше одиниці. Крім того, відсутен окремий ендотермічний пік плавлення діацилгліцерину. Отримані результати свідчать про те, що діацилгліцерини, маючи структуру, подібну триацилгліцеринам, співкристалізуються з останніми. Це сприяє стабілізації α та β'

поліморфних форм кристалів жирів та сповільнює їх перетворення в стабільну β форму.

Для підтвердження зробленого висновку про сповільнення переходу між поліморфними модифікаціями в жирах під впливом діацилгліцеринів були проведені дослідження на м'яких маргаринах, жирова основа яких була збагачена вказаними функціональними компонентами. Мета досліджень полягала у визначенні строків і режимів зберігання маргаринів, що мали різний вміст діацилгліцеринів. Для цього попередньо було здійснено математичне планування експерименту з наступним моделюванням методом поверхонь відклику. Експериментальна частина полягала в тому, що зразки маргаринів досліджувалися методами рентгеноструктурного аналізу, а також диференційної скануючої калориметрії для одержання якісних і кількісних даних про поліморфні перетворення метастабільної β' у стабільну β форму кристалів, які відбувалися в зазначених жирових системах, при заданих значеннях предикторів – вмісту діацилгліцеринів (f), температурі (t) і терміну зберігання (τ). Функцією відклику було обрано вміст у зразках β' поліморфної модифікації кристалів жиру – $C(\beta')$. Отримане рівняння моделі має вигляд

$$C(\beta') = 61,852 + 1,586 \cdot f - 0,021 \cdot f^2 + 0,750 \cdot t - 0,070 \cdot t^2 - 2,224 \cdot \tau + 0,033 \cdot \tau^2 + 0,019 \cdot f \cdot t + 0,017 \cdot f \cdot \tau - 0,101 \cdot t \cdot \tau \quad (14)$$

На рис. 9 та 10 представлено в графічному вигляді описуемий поліномом (14) сукупний вплив кількості ДАГ та відповідно терміну і температури зберігання на величину вмісту β' поліморфної форми кристалів у зразках маргарину. Як можна спостерігати, введення діацилгліцеринів суттєво інгібує процес перетворення метастабільної β' форми кристалів жиру у стабільну β форму.

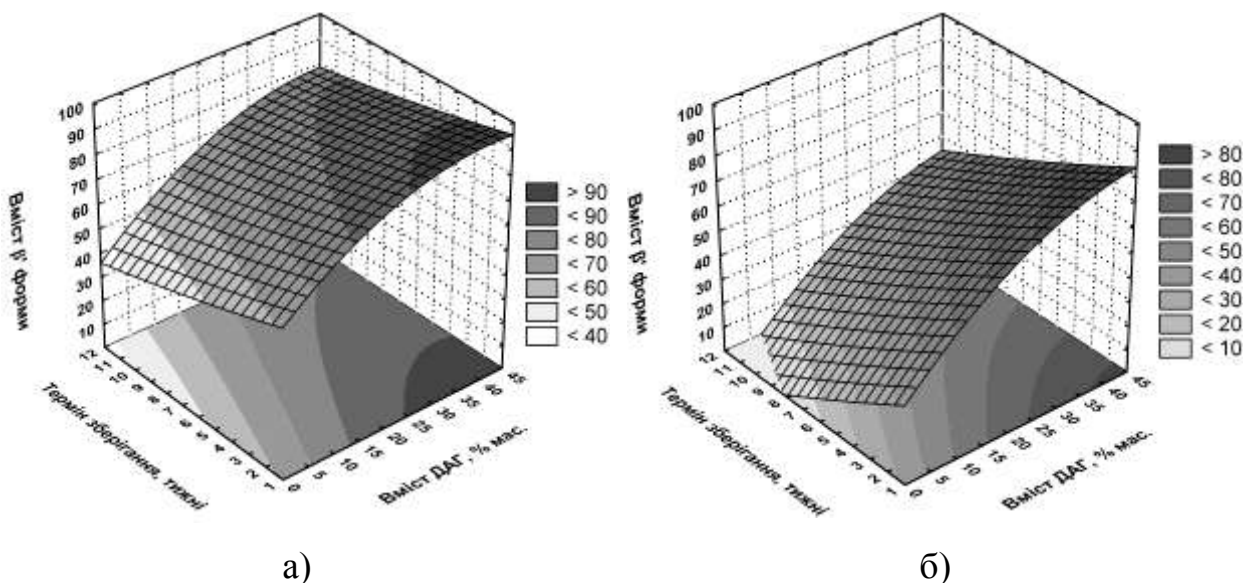


Рис. 9. Залежність вмісту β' форми кристалів у зразках маргаринів від кількості ДАГ та терміну зберігання (а – температура зберігання 5 °С, б – температура зберігання 25 °С)

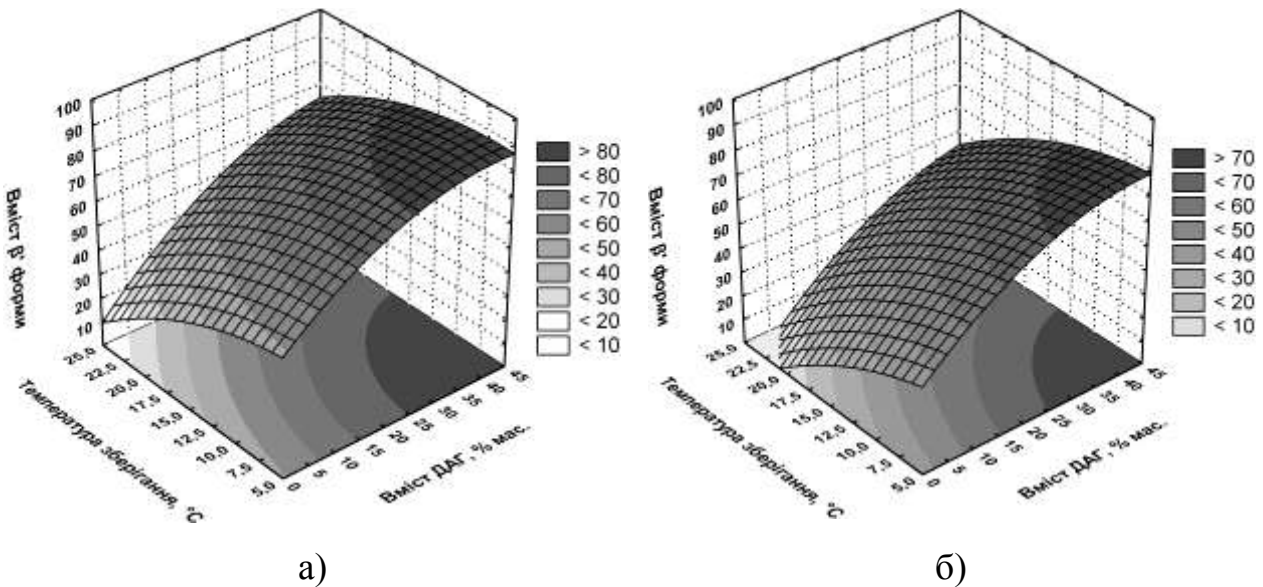


Рис. 10. Залежність вмісту β' форми кристалів у зразках маргаринів від кількості ДАГ та температури зберігання (а – термін зберігання 6 тижнів, б – термін зберігання 12 тижнів)

Для одержання повної картини впливу діацилгліцеринів на процеси поліморфних перетворень у маргаринах і перевірки на практиці результатів моделювання були проведені дослідження з використанням методу електронної скануючої мікроскопії. Вивчалися зразки маргаринів, що містили максимально можливу за рецептурою кількість діацилгліцеринів (44,8 % мас.). У якості зразків зіставлення використовувалися маргарини, приготовлені за традиційною рецептурою. Електронні знімки морфології маргаринів після їх зберігання при 20 °С протягом 12 тижнів представлено на рис. 11.

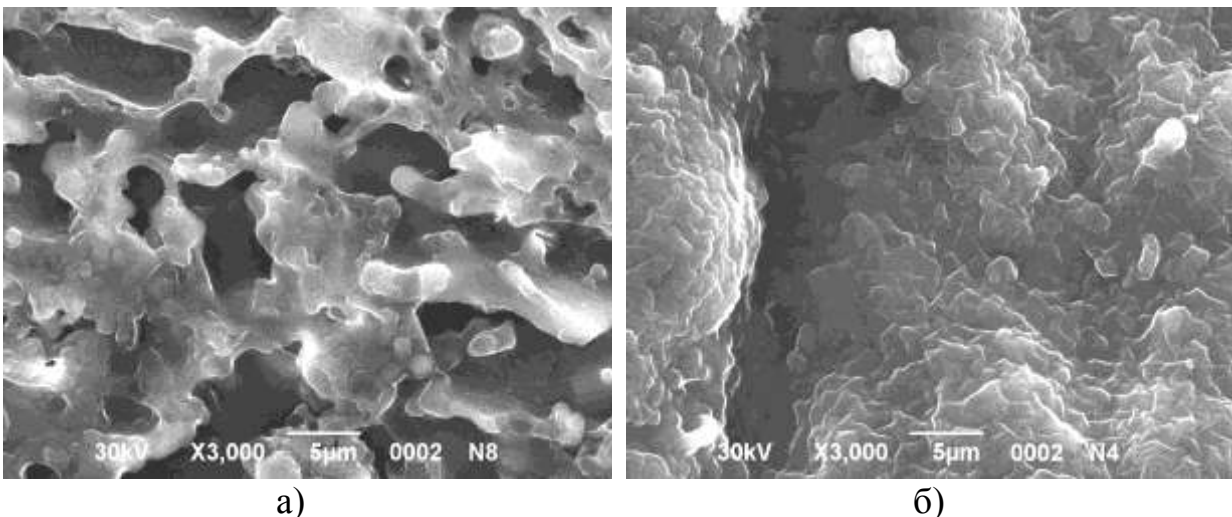


Рис. 11. Електронні знімки морфології зразків маргаринів після їх зберігання на протязі 12 тижнів при температурі 20 °С, збільшення 3000 разів (а – маргарин, збагачений ДАГ; б – маргарин, виготовлений за традиційною рецептурою)

Аналізуючи знімки, приведені на рис. 11, зроблено висновок, що маргарини, збагачені діацилгліцеринами, частково зазнали морфологічних змін, але при цьому збереглася дрібнокомірчаста тривимірна матриця, що втримує певну кількість рідкого жиру, про що свідчать відкриті простори, представлені на

рис. 11 (а). У той же час маргарини, приготовлені за традиційною рецептурою, характеризуються щільними скупченнями великих пластинчастих кристалів стабільної β форми, а також вираженою сегрегацією рідкої фази (рис. 11 (б)).

Приведені зміни морфології маргаринів при їх зберіганні дають підставу припускати, що діацилгліцерини, маючи дифільну природу, є емульгаторами, за рахунок чого стабілізують структуру та ступінь дисперсності жирової системи, при цьому сповільнюють ріст кристалічних утворень і процес трансформації метастабільної β' форми в стабільну β форму.

У сьомому розділі приведено дослідження щодо розробки рецептур функціональних жирових продуктів на прикладі м'яких маргаринів, жирова основа яких збагачена діацилгліцеринами. Метою досліджень була розробка рецептур нових видів функціональних маргаринів, які мають мінімальний вміст транс-ізомерів при збереженні консистенції, властивій традиційним видам м'яких маргаринів.

У розроблених рецептурах маргаринів використовували наступні жирові інгредієнти: соняшникову та пальмову олії, на 80 % збагачені діацилгліцеринами, що виконували роль відповідно постачальника поліненасичених жирних кислот і промотору утворення β' поліморфної форми кристалів; у якості структуроутворювачей – повністю гідрований жир або пальмовий стеарин. Особливістю зазначених структуроутворюючих рецептурних компонентів є практично повна відсутність у їхньому складі транс-ізомерів жирних кислот.

У моделюванні рецептур маргаринів функціонального призначення використовувалася спеціальна кубічна модель, що описується виразом

$$\hat{y} = \sum_{i=1}^3 \beta_i x_i + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 \beta_{ij} x_i x_j + \beta_{123} x_1 x_2 x_3, \quad (15)$$

де \hat{y} – функція відклику; x_1 – вміст соняшnikової олії, збагаченої діацилгліцеринами; x_2 – вміст пальмової олії, збагаченої діацилгліцеринами; x_3 – вміст структуроутворювача (повністю гідрованого жиру або пальмового стеарину); $\beta_i, \beta_{ij}, \beta_{123}$ – коефіцієнти поліному.

Для отримання (15) використано метод симплекс-центроїдних планів.

У якості функції відклику (\hat{y}) обрано вміст твердої фази в жирових основах маргаринів при різних температурах (t) – $BT\Phi_t$, що є одним з найважливіших способів оцінки їх консистенції. Показник (\hat{y}) експериментально визначається за допомогою імпульсного ЯМР.

За сучасними уявленнями, вміст твердої фази для жирової основи високоякісних м'яких маргаринів при 10 °С повинен бути 21–30 %, при 20 °С – 15–21 %, а при 25 °С – не нижче 7%. В цьому разі м'які маргарини будуть відповідати основним вимогам – легко намазуватися за температури побутового холодильника, а також мати гарні пластичні властивості та залишатися твердими за кімнатної температури. Крім того, температура повного розплавлення жиру повинна бути в межах до 35–36 °С.

Обробку та аналіз експериментальних даних було виконано за допомогою пакета Design-Expert 8 (Stat-Easy Inc., Minneapolis, USA). У результаті було отримано системи нелінійних рівнянь, що описували факторний простір

вмісту твердої фази при досліджуваних температурах для трьохкомпонентних сумішей жирових основ маргаринів. Для визначення оптимальних областей рецептур, що забезпечують високі споживчі властивості маргаринів за критеріями, вказаними вище, виконано програмне накладання змодельованих факторних просторів в інтервалі температур 5–40 °С. Результати проведених досліджень представлені на рис. 12.

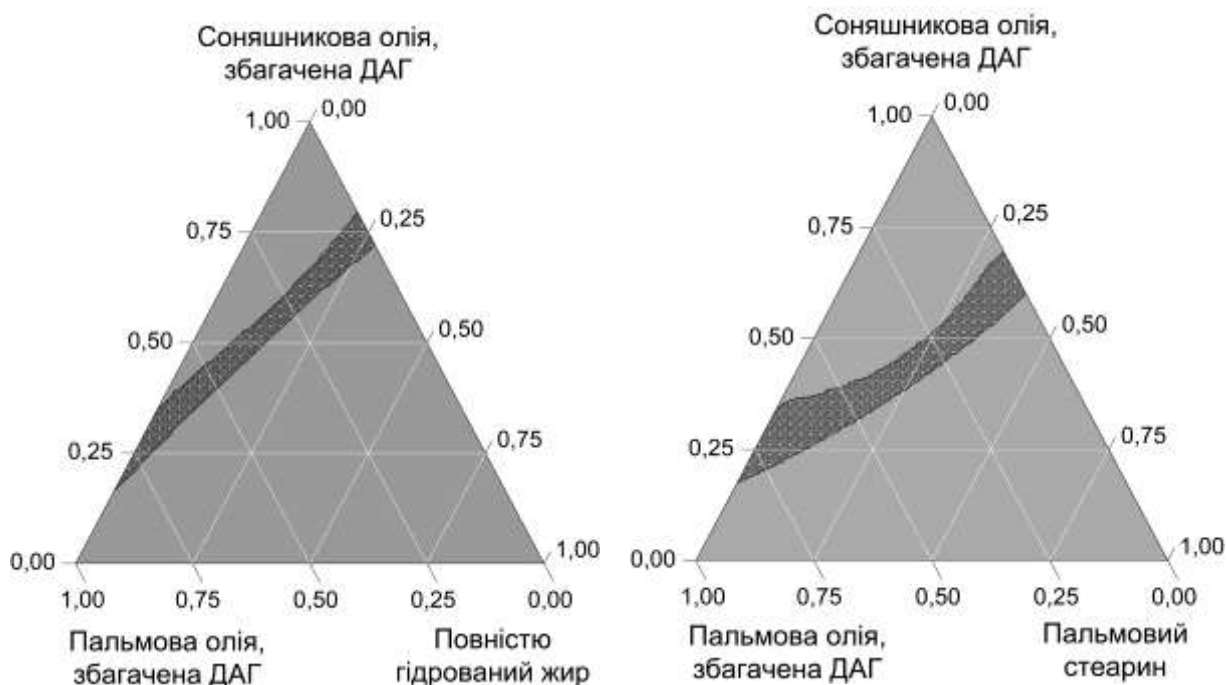


Рис. 12. Области раціональних рецептур (темний колір) маргаринів функціонального призначення

Порівняння областей раціональних рецептур, зображених на рис. 12, дозволяє зробити висновок, що використання в якості структуроутворювача повністю гідрованого жиру дозволяє уводити до складу маргаринів більшу кількість рідкої рослинної олії (до 80 % мас.) – основного постачальника корисних для здоров'я людини поліненасичених жирних кислот. У той же цей граничне значення цього показника у випадку використання як структуроутворювача пальмового стеарину становить 69 % мас.

Апробація отриманих областей рецептур і розроблених математичних моделей була виконана з використанням у якості еталона м'якого маргарину, що промислово випускається. Встановлено, що змодельовані рецептури адекватні еталону за чисельними значеннями вмісту твердої фази при температурах 5–40 °С.

У восьмому розділі представлено дослідження реологічних, фізико-хімічних та мікробіологічних характеристик функціональних жирових емульсій.

Вивчались особливості мікроструктури та реології низькожирних майонезів, жирова фаза яких була представлена соняшниковою олією, збагаченою діацилгліцеридами, – ДАГ олією. Як зразки зіставлення використовувались, майонези на основі вихідної соняшnikової олії – ТАГ олії.

Дисперсний аналіз приготовлених майонезів показав, що в зразках, збагачених ДАГ, фракційний склад на 80% представлений частками з розмірами до 3 мкм і їх еквівалентний радіус складає 2,2 мкм. В той же час у майонезах без додавання ДАГ еквівалентний радіус часток дорівнює 6,1 мкм, тобто майже в 3 рази більше. Отже, уведення діацилгліцеринів у майонези сприяє утворенню жирових продуктів емульсійної природи з більш високою дисперсністю.

Дослідження реології вказаних систем показали, що майонези на основі олії, збагаченої ДАГ, мають більші значення пластичної в'язкості та динамічного напруження зсуву при різних температурах і термінах зберігання в порівнянні з майонезами без уведення ДАГ. Відомо, що структура майонезів визначається наявністю в них просторових сіток із взаємодіючих дисперсних часток жиру та водної складової. Міцність системи залежить від енергії зв'язку між частками, яка є функцією природи, розміру та форми останніх. Висока дисперсність майонезів, збагачених діацилгліцеринами, сприяє більшому ступеню структурованості емульсій. Крім того, наявність вільної гідроксильної групи в молекулі діацилгліцеринів обумовлює їхню енергетичну активність, що також сприяє утворенню додаткових контактів з водною складовою емульсій. Зв'язки типу $O - H \cdots O$ забезпечують додаткову стабілізацію колоїдних систем, до яких відносяться майонези.

Встановлено, що у майонезів на основі ДАГ олії площа петлі гістерезису, яка характеризує ступінь тиксотропності, на 42% менше, ніж у майонезів на основі ТАГ олії. Менша площа петлі гістерезису свідчить про те, що відновлення структури відбувається набагато швидше, тобто можна стверджувати, що майонези, збагачені ДАГ, мають миттєву тиксотропію. Вказаний фактор грає позитивну роль у технології виробництва майонезів, особливо при транспортуванні та продовженні строків зберігання готової продукції.

В подальшому здійснювався комплексний порівняльний аналіз стійкості до окиснення збагачених ДАГ твердих та рідких рослинних жирів, зокрема пальмової та соняшникової олій, та продуктів на їх основі.

Результати досліджень показали, що окиснювальна стійкість жирів, збагачених діацилгліцеринами, від 2 % до 10 % вище аналогічних показників для традиційних жирів, ацилгліцериновий склад яких представлено триацилгліцеринами. Вказаний факт може пояснюватись наявністю вільної гідроксильної групи у складі діацилгліцеринів, яка діє як антиоксидант аналогічно зі спиртовою групою цукрів або поліолів, і є фактором підвищення окиснювальної стабільності жирів, збагачених ДАГ.

Підвищена стійкість до окисного псування була встановлена й для емульсійних продуктів, зокрема маргаринів та майонезів, жирова основа яких була збагачена діацилгліцеринами.

Мікробіологічні характеристики вказаних продуктів при їх зберіганні оцінювали за наступними показниками: МАФМ (мезофільні аеробні і факультативно-анаеробні мікроорганізми), БГКП (бактерії групи кишкових паличок), дріжджі та плісняві гриби. За зразки зіставлення були взяті відповідні продукти, що були отримані з використанням як жирової фази традиційних олій.

Проведені дослідження показали, що в процесі зберігання у зразках маргаринів та майонезів функціонального призначення коліформи бактерій групи кишкових паличок не були виявлені. Обсіменіння дріжджами та пліснявими грибами було значно нижче в порівнянні з контрольними зразками. Крім того, для маргарину, збагаченого ДАГ, ріст мезофільних аеробних і факультативно-анаеробних мікроорганізмів був незначний.

Підвищену стійкість до мікробіологічного псування маргаринів і майонезів, збагачених діацилгліцеридами, можна пояснити тим, що одержувані жирові емульсії є більш тонкодисперсними, що визначає несприятливі умови для розвитку мікроорганізмів: недостатньо живильних речовин, відсутність кисню, замкнений незначний об'єм середовища, що обмежує розмноження.

Встановлено, що термін зберігання жирових систем, збагачених діацилгліцеридами, на 25 % – 33 % більше вказаного показника для аналогічних продуктів, вироблених на основі традиційних рецептур.

У дев'ятому розділі викладено медико-біологічні дослідження жирів функціонального призначення та продуктів на їх основі.

Експерименти були проведені з використанням у якості біологічного матеріалу нелінійних білих щурів-самців. Досліджувалась фізіологічна активність структурованих ліпідів, жирів, збагачених діацилгліцеридами, та маргаринів і майонезів на їх основі. Як зразки зіставлення було обрано соняшникову олію та відповідні продукти, отримані за традиційними рецептурами.

Встановлено, що при прийомі отриманих за ферментативною технологією жирів, збагачених діацилгліцеридами, та продуктів на їх основі, відбувається зниження ресинтезу триацилгліцеринів в епітелії кишечника та їх транспорту з кишечника в печінку. У зв'язку з цим, вказані жири та продукти мають виражений ліпотропний ефект, а їх вживання перешкоджає розвитку жирової інфільтрації печінки, дозволяє запобігти накопиченню жирової маси та попередити розвиток тригліцеридемії та холестеринемії. Доведено, що за своїми функціональними показниками вони є більш корисними для організму у порівнянні з традиційними аналогами і можуть бути використані у складі повсякденного раціону харчування.

З'ясовано, що структуровані ліпіди, отримані за ферментативною технологією, добре засвоюються, нетоксичні, проявляють гіпохолестеринемічні, гіпотриацилгліцеринемічні, антиатерогенні властивості і дозволяють нормалізувати метаболізм ліпідів та зменшити негативні прояви при надмірному споживанні жирів. Біологічна цінність структурованих ліпідів обумовлює їх використання у складі повсякденного раціону з метою профілактики та лікування метаболічних розладів.

У десятому розділі представлена дослідно-промислова апробація ферментативних технологій виробництва жирів функціонального призначення та жирових продуктів їх основі. Випробування були проведені в умовах ВАТ «Іллічівський олійножировий комбінат».

Метою випробувань було відпрацювання науково-обґрунтованих та експериментально підтверджених в лабораторних умовах технологічних параме-

трів біокаталітичних процесів та розроблених рецептур у масштабах виробництва.

Технологічні схеми виробництва жирів функціонального призначення представлено на рис. 13 та 14.

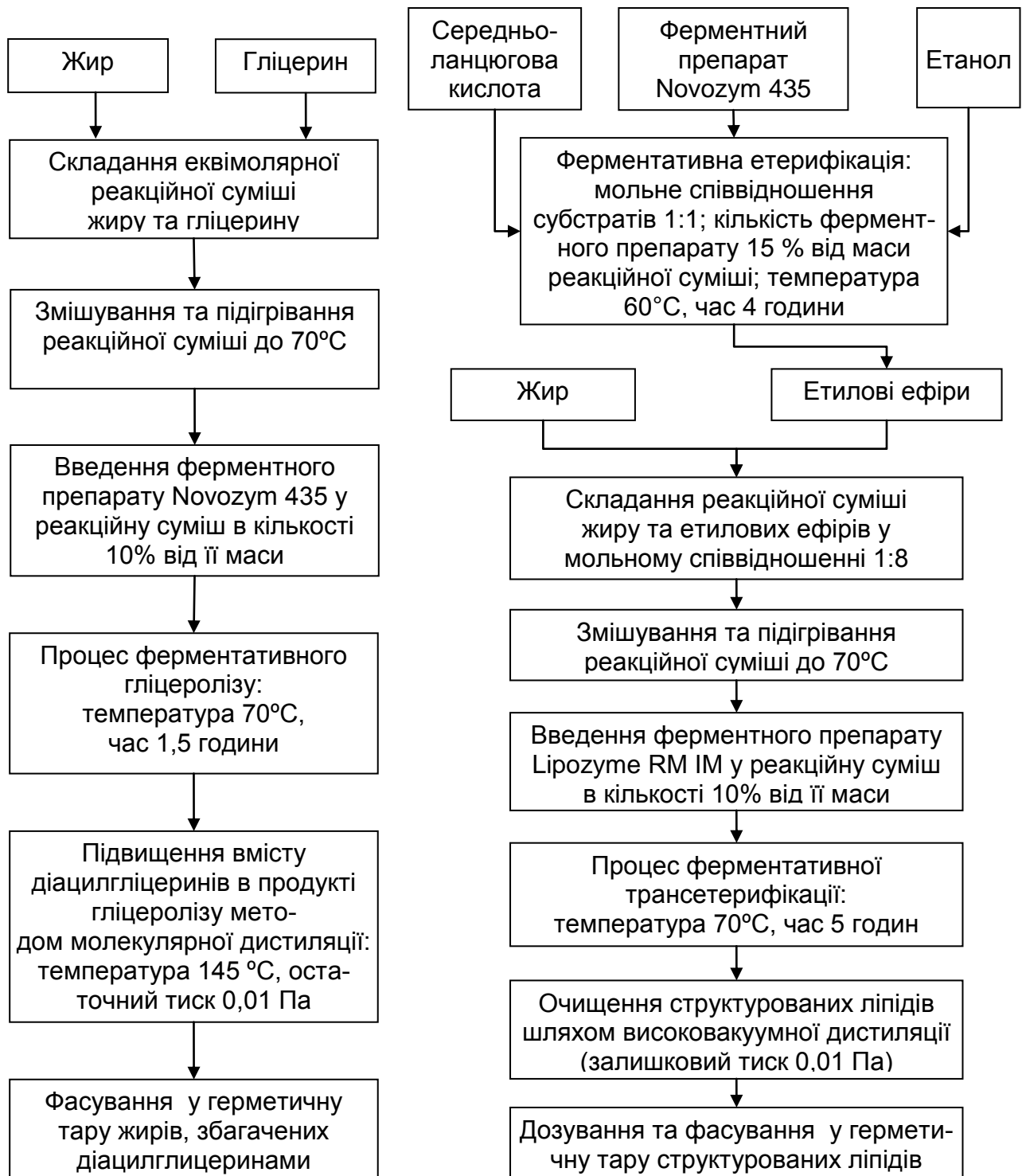


Рис. 13. Технологічна схема виробництва жирів, збагачених діацилглицеринами

Рис. 14. Технологічна схема виробництва структурованих ліпідів

Суть технології одержання жирів, збагачених діацилгліцеридами, полягає у ферментативному гліцеролізі жирової сировини з подальшою молекулярною дистиляцією для підвищення вмісту діацилгліцеринів у цільовому продукті шляхом видалення із кінцевої реакційної суміші гліцерину, жирних кислот та моноацилгліцеринів (рис. 13). Згідно результатів випробувань, вміст діацилгліцеринів в продуктах гліцеролізу жирів становив $51 \pm 1,5$ % мас., а після молекулярної дистиляції вказаний показник дорівнював $82 \pm 2,4$ % мас.

Розроблена ферментативна технологія виробництва структурованих ліпідів (рис. 14) базується на двостадійному процесі. На першому етапі здійснюється біокаталітична реакція етерифікації середньоланцюгової кислоти етиловим спиртом з метою синтезу відповідного складного ефіру, на другому – ферментативна трансетерифікація жиру та отриманого ефіру з подальшим очищенням продукту методом високовакуумної дистиляції. Встановлено, що ступінь перетворення вихідних триацилгліцеринів в двозаміщені структуровані ліпіди складає $92 \pm 0,8$ % мас.

Таким чином, встановлено адекватність промислових результатів даним моделювання та лабораторних верифікаційних експериментів.

Показники якості отриманої партії функціональних маргаринів, що виготовлялись за розробленими рецептурами, повністю відповідали вимогам ДСТУ 4330:2004 «Маргарини м'які. Загальні технічні умови», а їх консистенція за різних температур була аналогічна традиційним видам м'яких маргаринів та корелювала з результатами лабораторних досліджень.

Дослідно-промислові випробування показали перспективу виробництва у великих обсягах структурованих ліпідів, жирів, збагачених діацилгліцеридами, та харчових емульсійних систем на їх основі, як нового покоління олійно-жирових продуктів функціонального та лікувально-профілактичного призначення.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

В теперішній час забезпечення конкурентоспроможності вітчизняної олійно-жирової продукції на внутрішньому та зовнішніх ринках повинне бути реалізоване за рахунок наукоємного виробництва на основі впровадження інновацій, які забезпечують якісно новий ступінь розвитку технологій виробництва жирів, а також розробки рецептур і технологій одержання емульсійних продуктів функціонального призначення, адаптованих до сучасних вимог науки про харчування.

У зв'язку із цим у дисертаційній роботі виконано комплексне дослідження та вирішена науково-прикладна проблема створення ферментативних технологій одержання функціональних жирів для забезпечення населення України жировими продуктами нового покоління з лікувально-профілактичними властивостями.

1. На основі аналізу сучасної науково-технічної інформації і теоретичних узагальнень доведено перспективність і доцільність розробки ферментативних технологій функціональних жирових систем.

2. Встановлено, що ферментативні процеси гліцеролізу та етанолізу жирів підпорядковуються пінг-понг бі-бі механізму. Проте в другому випадку етанол виконує роль конкурентного інгібітору зв'язування ацилгліцеринів з ферментом. З'ясовано, що біокаталітичні процеси етерифікації жирних кислот гліцерином та етанолом протікають відповідно за неупорядкованим та упорядкованим бі-бі механізмами. При цьому надлишок етанолу інгібує ферментативний процес за рахунок утворення неактивного тупикового комплексу. Визначено, що трансетерифікація жирів та етилових ефірів підлягає пінг-понг бі-бі механізму.

3. Встановлено основні закономірності кінетики ферментативного гліцеролізу жирів, а також трансетерифікації жирів та етилових ефірів. Розроблено математичні моделі кінетики ферментативних процесів отримання жирів функціонального призначення, які дозволяють здійснювати якісну та кількісну оцінку складу реакційних сумішей і є основою для оптимізації технологічних параметрів виробництва. Визначено константи швидкостей прямих і зворотних реакцій, що протікають у реакційних системах, а також константи рівноваги кожної з них. На основі отриманих даних розраховано термодинамічні параметри та зроблено висновки про внесок кожної з реакцій, що протікають при ферментативному гліцеролізі та трансетерифікації жирів, в перебіг загальних процесів у цілому.

4. Встановлено на підставі математичного моделювання оптимальні параметри процесів, що лежать в основі технологій отримання жирів, збагачених діацилгліцеридами, та структурованих ліпідів. Отримана математична модель, яка дозволяє на основі даних про компонентний склад жирової основи прогнозувати вміст твердої фази в функціональних жирових системах, що є одним із найважливіших способів оцінки їх консистенції. Крім того, модель дозволяє вирішувати зворотну задачу – виходячи з цільової консистенції продукту функціонального призначення знаходити його рецептуру.

5. Розвинуто теоретичні положення щодо особливостей кінетики кристалізації жирів, збагачених діацилгліцеридами, і отримано відповідна аналітична залежність.

6. Визначено, що введення діацилгліцеринів до складу харчових жирових систем сприяє інгібуванню процесу поліморфних перетворень. Розроблено математичну модель, яка дозволяє прогнозувати один з основних факторів, що визначають строк придатності до вживання жирових продуктів функціонального призначення, – вміст у них β' форми кристалів при заданих рецептурах, температурі та терміну зберігання.

7. З'ясовано, що присутність діацилгліцеринів обумовлює більший ступінь структурованості систем, що підтверджується високими значеннями їх реологічних характеристик та значно меншою площею петлі гістерезису у порівнянні з традиційними жировими системами. Розроблено математичну модель, що дозволяє прогнозувати значення пластичної в'язкості та динамічного напруження зсуву майонезів, збагачених діацилгліцеридами, при заданих температурах і термінах зберігання. Встановлено, що введення діацилгліцеринів в жирові системи сприяє утворенню емульсій з більш високою дисперсністю.

8. Встановлено, що окиснювальна стійкість жирів, збагачених діацилгліцеридами вище аналогічних показників для традиційних жирів, ацилгліцериновий склад яких представлено триацилгліцеридами. Показано, що розроблені види маргаринів та майонезів функціонального призначення, у зрівнянні із аналогічними продуктами, виготовленими за традиційними рецептурами, мають підвищену стійкість до окиснювального псування.

9. Доведено, що маргарини і майонези, збагачені діацилгліцеридами, мають підвищену стійкість до мікробіологічного псування.

10. Встановлено, що отримані за ферментативною технологією жири функціонального призначення та продукти на їх основі є нетоксичними, позитивно впливають на основні метаболічні процеси в організмі, проявляючи гіпохолестеринемічні, гіпотриацилгліцеринемічні, антиатерогенні та антиоксидантні властивості. Внаслідок цього вказані жирові системи можна використовувати як харчові продукти функціонального та лікувально-профілактичного призначення для зменшення ризику виникнення захворювань, пов'язаних з порушенням ліпідного обміну.

11. Результати роботи пройшли дослідно-промислово апробацію в умовах ВАТ «Іллічівський олійножировий комбінат» та впроваджені у навчальний процес кафедри технології жирів та продуктів бродіння НТУ «ХП».

СПИСОК ОСНОВНИХ НАУКОВИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Некрасов П.О. Дослідження кінетики ферментативного гліцеролізу ацилгліцеринів / П.О. Некрасов, Ф.Ф. Гладкий, Л.В. Гасюк // Вісник Національного технічного університету "ХП". – Харків: НТУ "ХП", 2006. – №12. – С. 3–6.

Здобувачем проведено експериментальні дослідження щодо особливостей кінетики ферментативного гліцеролізу жирів.

2. Некрасов П.О. Реологічні характеристики жирових продуктів, збагачених діацилгліцеридами / П.О. Некрасов, Н.В. Решетняк // Інтегровані технології та енергозбереження. – Харків: НТУ "ХП", 2007. – №4. – С. 82–86.

Здобувачем організовано дослідження, проаналізовані структурно-механічні властивості жирових систем функціонального призначення.

3. Некрасов П.О. Дослідження кінетики ферментативної етерифікації / П.О. Некрасов, Н.В. Решетняк, Н.Г. Катасонова // Вісник Національного технічного університету "ХП". – Харків: НТУ "ХП", 2007. – №9. – С. 129–132.

Здобувачем поставлено завдання, обрано методи досліджень і розроблено математичну модель кінетики ферментативної етерифікації.

4. Некрасов П.О. Ферментативна енергозберігаюча технологія жирів функціонального призначення / П.О. Некрасов, О.В. Подлісна, Ю.М. Плахотна // Наукові праці ОНАХТ. – Одеса: ОНАХТ, 2008. – №32. – С. 311–317.

Здобувачем теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено застосування ферментативних процесів у технології виробництва жирів функціонального призначення.

5. Некрасов П.О. Бактерицидні властивості діацилгліцеринів ω -3 ненасичених жирних кислот / П.О. Некрасов, Н.В. Решетняк // Вісник Національного технічного університету "ХПІ". – Харків: НТУ "ХПІ", 2008. – №43. – С. 32–36.

Здобувачем встановлено стійкість до бактеріального псування діацилгліцеринів ω -3 ненасичених жирних кислот, виконано обробку та аналіз результатів експериментальних досліджень.

6. Некрасов П.О. Оптимізація процесу молекулярної дистиляції при отриманні жирів, збагачених діацилгліцеринами / П.О. Некрасов // Інтегровані технології та енергозбереження. – Харків: НТУ "ХПІ", 2009. – №3. – С. 75–81.

7. Некрасов П.О. Окиснювальна стійкість жирів, збагачених діацилгліцеринами / П.О. Некрасов, О.В. Подлісна, Ю.М. Плахотна // Вісник Національного технічного університету "ХПІ". – Харків: НТУ "ХПІ", 2009. – №24. – С. 22–26.

Здобувачем запропоновано методика досліджень, прийнята участь у проведенні експериментів і зроблено висновки щодо окислювальної стійкості жирів функціонального призначення.

8. Некрасов П.О. Дослідження механізму ферментативного гліцеролізу жирів / П.О. Некрасов // Інтегровані технології та енергозбереження. – Харків: НТУ "ХПІ", 2009. – №4. – С. 50–55.

9. Некрасов П.О. Дослідження механізму ферментативної етерифікації / П.О. Некрасов // Вісник Національного технічного університету "ХПІ". – Харків: НТУ "ХПІ", 2009. – №46. – С. 81–87.

10. Некрасов П.А. Особенности микроструктуры функциональных майонезов, обогащенных диацилглицеринами / П.А. Некрасов // Масложировая промышленность. – Москва: Пищевая промышленность, 2009. – №3. – С. 24–25.

11. Nekrasov P. Influence of diacylglycerols on bactericidal and rheological properties of mayonnaise / P. Nekrasov, O. Prezhdo, V. Prezhdo // Nauka i studia. – Przemysł, Poland, 2009. – №11 (23). – P. 104–113.

Здобувачем проаналізовано вплив діацилгліцеринів на бактерицидні та реологічні властивості майонезів функціонального призначення.

12. Некрасов П.О. Ферментативний метод отримання дістичних структурованих ліпідів / П.О. Некрасов, Подлісна О.В., Плахотна Ю.М., Поліщук Г.Є. // Наукові праці НУХТ. – Київ: НУХТ, 2009. – №29. – С. 26–29.

Здобувачем запропоновано біокаталітичний метод синтезу структурованих ліпідів, проаналізовано результати експериментів.

13. Некрасов П.А. Тиксотропные свойства диетических майонезов, обогащенных диацилглицеринами / П.А. Некрасов // Масложировая промышленность. – Москва: Пищевая промышленность, 2009. – №4. – С. 34–35.

14. Некрасов П.О. Особливості поліморфних перетворень жирів функціонального призначення / П.О. Некрасов // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УГХТУ, 2009. – №3. – С. 50–53.

15. Некрасов П.О. Кінетика кристалізації жирів, збагачених діацилгліцерином / П.О. Некрасов, Я.М. Таратун, Ю.М. Плахотна, О.В. Подлісна // Наукові праці ОНАХТ. – Одеса: ОНАХТ, 2009. – №36, т.2 – С. 207–212.

Здобувачем обґрунтовано мету дослідження, розроблено математичну модель кінетики кристалізації жирів та зроблено висновки.

16. Некрасов П.О. Оптимізація параметрів процесу ферментативного гліцеролізу жирів комбінуванням методів генетичних алгоритмів і нейронних мереж / П.О. Некрасов, М.М. Малько // Інтегровані технології та енергозбереження. – Харків: НТУ "ХПІ", 2010. – №3. – С. 74–79.

Здобувачем запропоновано методологію оптимізації параметрів процесу ферментативного гліцеролізу жирів, здійснено експерименти щодо навчання та верифікації нейронних мереж, проаналізовано результати моделювання.

17. Некрасов П.О. Дослідження механізмів ферментативних процесів технології отримання структурованих ліпідів / П.О. Некрасов // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УГХТУ, 2010. – №3. – С. 65–71.

18. Некрасов П.О. Оптимізація параметрів процесу отримання структурованих ліпідів / П.О. Некрасов // Східно-Європейський журнал передових технологій. – Харків, 2010. – №5. – С. 12–15.

19. Некрасов П.О. Математичне моделювання ферментативного гліцеролізу жирів / П.О. Некрасов, М.М. Малько // Наукові праці НУХТ. – Київ: НУХТ, 2010. – №33. – С. 75–78.

Здобувачем розроблено математичний апарат, що дозволяє моделювати процес ферментативного гліцеролізу жирів.

20. Некрасов П.О. Термодинамічні аспекти процесу ферментативного гліцеролізу жирів / П.О. Некрасов // Вісник Національного технічного університету "ХПІ". – Харків: НТУ "ХПІ", 2010. – №22. – С. 19–25.

21. Некрасов П.О. Дослідження кінетики процесу отримання структурованих ліпідів методом ферментативної трансетерифікації жирів / П.О. Некрасов // Інтегровані технології та енергозбереження. – Харків: НТУ "ХПІ", 2010. – №2. – С. 37–43.

22. Некрасов П.О. Дослідження впливу діацилгліцеринів на поліморфні перетворення у функціональних жирових системах / П.О. Некрасов, О.В. Подлісна // Східно-Європейський журнал передових технологій. – Харків, 2010. – №4. – С. 4–7.

Здобувачем розроблено математичну модель впливу діацилгліцеринів на поліморфні перетворення в жирових системах, зроблено висновки.

23. Некрасов П.О. Розробка рецептур маргаринів функціонального призначення методом математичного моделювання / П.О. Некрасов // Вісник Національного технічного університету "ХПІ". – Харків: НТУ "ХПІ", 2010. – №30. – С. 205–214.

24. Некрасов П.О. Дослідження фізіологічного впливу майонезу, виготовленого на основі діацилгліцеринової олії / П.О. Некрасов, В.Г. Гопкалов, Ю.М. Плахотна // Східно-Європейський журнал передових технологій. – Харків, 2010. – №3/8 (45). – С. 59–63.

Здобувачем обґрунтовано напрямок досліджень щодо впливу майонезів функціонального призначення на ліпідний обмін, прийнята участь в узагальненні результатів експериментів.

25. Некрасов П.О. Дослідження харчової цінності діацилгліцеринової олії / П.О. Некрасов, О.В. Подлісна, В.Г. Гопкалов // Вісник Національного технічного університету "ХПІ". – Харків: НТУ "ХПІ", 2010. – №11. – С. 170–177.

Здобувач брав участь в обґрунтуванні висновків щодо фізіологічного впливу жирів, збагачених діацилгліцерином.

26. Некрасов П.О. Дослідження фізіологічних властивостей жирових емульсійних систем, збагачених діацилгліцерином / П.О. Некрасов, Т.В. Горбач, О.В. Подлісна // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УГХТУ, 2010. – №4. – С. 55–58.

Здобувач брав участь у експериментальних дослідженнях щодо впливу маргаринів функціонального призначення на метаболізм ліпідів та в узагальненні отриманих результатів.

27. Некрасов П.О. Дослідження впливу структурованих ліпідів на перебіг процесів обміну в організмі / П.О. Некрасов, Т.В. Горбач, Ю.М. Плахотна // Вісник Національного технічного університету "ХПІ". – Харків: НТУ "ХПІ", 2010. – №13. – С. 163–173.

Здобувачем визначено напрямок та мету досліджень фізіологічного впливу структурованих ліпідів, прийнята участь в обробці та аналізі отриманих результатів.

28. Пат. № 51296 Україна, МПК (2009) А23С 11/00 Спосіб виробництва жирів, збагачених діацилгліцерином / Некрасов П.О., Гладкий Ф.Ф., Подлісна О.В., Українець А.І., Поліщук Г.Є., Рибак О.М. – № u 201000524; заявл. 20.01.2010; опубл. 12.07.2010, Бюл. № 13.

Здобувачем висунута ідея, обґрунтовано раціональні параметри ферментативного процесу виробництва функціональних жирів, прийнята участь в підготовці матеріалів до патентування.

29. Пат. № 51297 Україна, МПК (2009) А23С 11/00 Спосіб виробництва структурованих ліпідів / Некрасов П.О., Гладкий Ф.Ф., Плахотна Ю.М., Українець А.І., Поліщук Г.Є., Рибак О.М. – № u 201000527; заявл. 20.01.2010; опубл. 12.07.2010, Бюл. № 13.

Здобувачем здійснено теоретичне обґрунтування способу виробництва структурованих ліпідів ферментативним методом, здійснено складання, редагування опису і формул винаходу.

30. Некрасов П.О. Жиры функционального назначения / П.О. Некрасов // Олійно-жировий комплекс. – 2005. – №3 (10). – С. 73–74.

31. Некрасов П.О. Жиры, обогащенные диацилглицеринами, – продукт нового поколения / П.О. Некрасов, Ф.Ф. Гладкий // Food & Drinks. Продукты и напитки. – серия "Food Technology. Пищевые технологии". – Київ, 2006. – №10. – С. 28–29.

Здобувачем здійснено теоретичне та експериментальне обґрунтування введення діацилгліцеринів до складу функціональних жирових систем.

32. Некрасов П.О. Реологічні властивості майонезів, збагачених діацилгліцеридами / П.О. Некрасов, Ю.М. Плахотна, О.В. Подлісна // Матеріали 74 наукової конференції молодих вчених «Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у ХХІ столітті». – Київ. – 2008. – С. 224–225.

Здобувачем досліджено структурно-механічні властивості майонезів функціонального призначення.

33. Некрасов П.О. Жирові продукти функціонального призначення / П.О. Некрасов, Ф.Ф. Гладкий // Тези доповідей учасників міжнародної науково-технічної конференції «Хімія і технологія жирів». – Алушта. – 2008. – С. 66.

Здобувачем досліджено вплив діацилгліцеринів на технологічні властивості функціональних жирових продуктів.

34. Некрасов П.О. Діацилгліцерини: бактерицидні властивості та вплив на реологічні характеристики жирових емульсій / П.О. Некрасов, О.В. Подлісна, Ю.М. Плахотна // Матеріали 74 наукової конференції молодих вчених «Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у ХХІ столітті». – Київ. – 2008. – С. 225.

Здобувачем встановлено особливості структурно-механічних характеристик жирових емульсій на основі діацилгліцеринів.

35. Некрасов П.О. Ферментативна технологія переробки жирів / П.О. Некрасов, Ю.М. Плахотна // Тези доповідей учасників міжнародної науково-технічної конференції «Хімія і технологія жирів». – Алушта. – 2008. – С. 59.

Здобувачем запропоновано ферментативні методи переробки жирів, що спрямовані на надання останнім лікувально-профілактичних властивостей.

36. Некрасов П.О. Діацилгліцерини: ефективний синтез та реологічні властивості / П.О. Некрасов, О.В. Подлісна, Ю.М. Плахотна, Н.Г. Катасонова // Матеріали XVI міжнародної науково-практичної конференції «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я». – Харків. – 2008. – С. 26.

Здобувачем запропоновано біокаталітичний метод отримання жирів, збагачених діацилгліцеридами, оптимізовано його параметри.

37. Некрасов П.О. Розробка нового функціонального продукту / П.О. Некрасов, О.В. Подлісна // Тези доповідей учасників міжнародної науково-технічної конференції «Хімія і технологія жирів». – Алушта. – 2008. – С. 70.

Здобувачем обґрунтовано методологію розробки жирових систем, що мають функціональні та лікувально-профілактичні властивості.

38. Некрасов П.О. Нова біокаталітична технологія переробки жирів / П.О. Некрасов, Ю.О. Гончар, О.В. Подлісна // Матеріали XVII міжнародної науково-практичної конференції «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я». – Харків, 2009. – С. 642.

Здобувачем встановлено раціональні параметри ферментативних процесів переробки жирів.

39. Некрасов П.О. Ферменты в технологии очистки и переработки жиров / Ф.Ф. Гладкий, П.О. Некрасов, О.П. Чумак, Л.В. Гасюк // Тези доповідей учас-

ників II міжнародної науково-технічної конференції «Хімія і технологія жирів. Перспективи розвитку олійно-жирової галузі». – Алушта. – 2009. – С. 38.

Здобувачем обґрунтовано вибір ферментів, прийнята участь в проведенні досліджень та аналізі їх результатів.

40. Некрасов П.О. Математичне моделювання кінетики ферментативної етерифікації / П.О. Некрасов, Ф.Ф. Гладкий, Ю.М. Плахотна // Тези доповідей учасників II міжнародної науково-технічної конференції «Хімія і технологія жирів. Перспективи розвитку олійно-жирової галузі». – Алушта. – 2009. – С. 48.

Здобувачем на основі математичного моделювання встановлено основні закономірності кінетики ферментативної етерифікації жирних кислот гліцерином.

41. Некрасов П.А. Получение и исследование свойств жиров, обогащенных диацилглицеринами / П.А. Некрасов // Материали за 5-а международна научна практична конференция «Образование и наука на 21 век», том 9. – София. – 2009. – С. 53–57.

42. Некрасов П.О. Математичне моделювання кінетики ферментативного гліцеролізу / П.О. Некрасов, Ф.Ф. Гладкий, О.В. Подлісна // Тези доповідей учасників II міжнародної науково-технічної конференції «Хімія і технологія жирів. Перспективи розвитку олійно-жирової галузі». – Алушта. – 2009. – С. 51.

Здобувачем запропоновано метод математичного моделювання кінетики ферментативного гліцеролізу жирів, протестовано адекватність розробленої моделі.

43. Некрасов П.О. Технологія емульсій функціонального призначення / П.О. Некрасов, Ю.М. Плахотна, Г.С. Марущенко, Н.С. Трегубова // Матеріали XVII міжнародної науково-практичної конференції «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я». – Харків, 2009. – С. 643.

Здобувачем визначено вплив мікроструктури функціональних жирових емульсій на їх реологічні властивості.

44. Некрасов П.О. Медико-біологічні дослідження дієтичних структурованих ліпідів / П.О. Некрасов, Ю.М. Плахотна // Матеріали XVIII міжнародної науково-практичної конференції «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я». – Харків, 2010. – С. 308.

Здобувачем обґрунтовано проведення медико-біологічних досліджень структурованих ліпідів, прийнято участь в узагальненні отриманих результатів.

45. Некрасов П.О. Наукові основи технології функціональних жирових продуктів / П.О. Некрасов, Ф.Ф. Гладкий, Ю.М. Плахотна, О.В. Подлісна // Матеріали III міжнародної науково-технічної конференції «Хімія і технологія жирів. Перспективи розвитку олійно-жирової галузі». – Алушта. – 2010. – С. 31–32.

Здобувачем запропоновано та обґрунтовано методологію створення інноваційних технологій жирових продуктів функціонального призначення.

46. Некрасов П.О. Клініко-біологічні дослідження емульсійних жирових систем, збагачених діацилгліцеридами / П.О. Некрасов, О.В. Подлісна // Матеріали XVIII міжнародної науково-практичної конференції «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я». – Харків, 2010. – С. 309.

Здобувачем проаналізовано результати клініко-біологічних досліджень маргаринів функціонального призначення.

47. Некрасов П.О. Гіпотриацилгліцеринемічні властивості олії, збагаченої діацилгліцеридами / П.О. Некрасов, Т.В. Горбач, Ю.М. Плахотна, О.В. Подлісна // Сборник трудов XVIII Международной научно-практической конференции «КАЗАНТИП-ЭКО-2010. Экология, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей среды и здоровье человека». – АР Крым, г. Щелкино, 2010. – Т. 1. – С. 175 – 177.

Здобувач брав участь в проведенні досліджень щодо гіпотриацилгліцеринемічних і гіпохолестеринемічних властивостей жирів, збагачених діацилгліцеридами, та в аналізі отриманих результатів.

48. Некрасов П.О. Дослідження медико-біологічних аспектів вживання олії, збагаченої діацилгліцеридами, та майонезу на її основі / П.О. Некрасов, Ю.М. Плахотна, О.В. Подлісна // Матеріали міжнародної науково-практичної конференції «Новітні технології, обладнання, безпека та якість харчових продуктів: сьогодення та перспективи». – Тези доповідей, Ч. 2. – Київ, НУХТ, 2010. – С. 41.

Здобувачем проаналізовано результати медико-біологічних досліджень жирів, збагачених діацилгліцеридами, та систем на їх основі, прийнята участь у формуванні висновків.

АНОТАЦІЇ

Некрасов П.О. Науково-практичні основи технології жирів функціонального призначення. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.18.06 – технологія жирів, ефірних масел і парфумерно-косметичних продуктів. – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, 2010.

Дисертацію присвячено створенню науково-практичних основ ферментативних енергозберігаючих технологій виробництва жирів функціонального призначення та харчових емульсій на їх основі, що мають дієтичні і лікувально-профілактичні властивості.

Здійснено комплексні дослідження механізмів та кінетики ферментативних процесів, що лежать в основі технологій одержання жирів функціонального призначення. Виконано математичне моделювання та оптимізацію параметрів вказаних технологій.

Розвинуто теоретичні положення і запропоновано аналітичне рівняння, яке описує кінетику кристалізації жирів, збагачених діацилгліцеридами. Визначено, що введення діацилгліцеринів до складу харчових жирових систем сприяє інгібуванню процесу поліморфних перетворень.

Розроблено математичну модель, яка дозволяє прогнозувати вміст β' форми кристалів у жирових продуктах функціонального призначення при заданих рецептурах, температурі та терміні зберігання.

Встановлено, що розроблені функціональні жирові системи мають підвищену стійкість до окисного та мікробіологічного псування, а також покращені структурно-механічні властивості.

Наведено результати дослідно-промислових випробувань розроблених технологій.

Ключові слова: ферментативні технології, фазові перетворення, кінетика, функціональні жири, діацилглицерини, структуровані ліпіди.

Некрасов П.О. Научно-практические основы технологии жиров функционального назначения. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.18.06 – технология жиров, эфирных масел и парфюмерно-косметических продуктов. – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, 2010.

Диссертация посвящена созданию научно-практических основ ферментативных энергосберегающих технологий производства жиров функционального назначения и пищевых эмульсий на их основе, имеющих диетические и лечебно-профилактические свойства.

В настоящее время обеспечение конкурентоспособности отечественной масложировой продукции на внутреннем и внешних рынках должно быть реализовано за счет наукоемкого производства на основе внедрения инноваций, которые обеспечивают качественно новую ступень развития технологий производства жиров, а также разработки технологий получения эмульсионных продуктов функционального назначения, адаптированных к современным требованиям науки о питании.

Установлены механизмы и определены основные закономерности кинетики ферментативных процессов, лежащих в основе технологий получения жиров функционального назначения. Выполнено математическое моделирование и оптимизация параметров указанных технологий.

Развиты теоретические положения и получено аналитическое уравнение, которое описывает кинетику кристаллизации жиров, обогащенных диацилглицеринами. Установлено, что ввод диацилглицеринов в состав пищевых жировых систем ингибирует процесс полиморфных превращений.

Разработана математическая модель, которая позволяет прогнозировать один из основных факторов, определяющих срок пригодности к употреблению жировых продуктов функционального назначения, – содержание в них β' формы кристаллов при заданных рецептурах, температуре и сроке хранения.

Получена математическая модель, которая позволяет на основе данных о компонентном составе жировой основы функциональных жировых продуктов прогнозировать содержание твердой фазы в жировых системах, являющейся одним из важных критериев оценки их консистенции. Кроме того, модель дает

возможность решать обратную задачу – исходя из целевой консистенции продукта функционального назначения находить его рецептуру.

Установлено, что разработанные жировые продукты функционального назначения имеют повышенную стойкость к окислительной и микробиологической порче, а также улучшенные структурно-механические свойства.

Разработана математическая модель, которая позволяет прогнозировать значение пластической вязкости и динамического напряжения сдвига жировых систем, обогащенных диацилглицеринами, при заданных температурах и сроках хранения.

Установлено, что изготовленные по ферментативной технологии жиры функционального назначения и продукты на их основе являются нетоксичными, положительно влияют на основные метаболические процессы в организме, проявляя гипохолестеринемические, гипотриацилглицеринемические, антиатерогенные и антиоксидантные свойства. Вследствие этого указанные жировые системы можно использовать как пищевые продукты функционального и лечебно-профилактического назначения для уменьшения риска возникновения заболеваний, связанных с нарушением липидного обмена.

Результаты работы прошли опытно-промышленную апробацию. Разработанные технологии дают возможность решить важную социально-экономическую проблему обеспечения населения жировыми продуктами функционального и лечебно-профилактического назначения.

Полученные результаты исследований в области ферментативных технологий производства функциональных жировых продуктов могут служить теоретической и экспериментальными базами для разработок и внедрения подобных технологий в других областях пищевой промышленности.

Ключевые слова: ферментативные технологии, фазовые превращения, кинетика, функциональные жиры, диацилглицерины, структурированные липиды.

Nekrasov P.O. – The scientifically-practical bases of functional fats technology. – Manuscript.

The thesis for doctor of technical science degree by speciality 05.18.06 – technology of fats, essential oils and perfume-cosmetic products. – National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Kharkiv, 2010.

The dissertation is devoted to the creation of scientifically-practical bases of enzymatic energy-efficient production technologies of functional fats and food emulsions on their basis that have dietary and treatment-and-prophylactic properties. Complex researches of mechanisms and kinetics of enzymatic processes which underlay the production technologies of functional fats were carried out. The mathematical modeling and the parameters optimization of the specified technologies were fulfilled.

The theoretical positions were developed and the analytical equation was proposed that described the crystallization kinetics of diacylglycerols-enriched fats. It was ascertained that the introduction of diacylglycerols into the food fat systems inhibited the process of polymorphic transformations.

The mathematical model was developed which allowed to predict the β' form crystals content in functional fat products under given formulations, temperature and storage time.

It was established that the developed functional fat products had increased resistance to oxidative and microbiological deterioration, and also the enhanced structural-mechanical properties.

The results of experimental-industrial tests of the developed technologies were given.

Keywords: enzymatic technologies, phase transformations, kinetics, functional fats, diacylglycerols, structured lipids.

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

Підписано до друку 24.12.2010 р. Формат 60x84/16.

Папір офсетн. Друк – різнографічний. Умовн. друк. арк. 1,7

Гарнітура Times New Roman. Тираж 100 прим. Замовлення № 028417

Надруковано у СПДФО Ізрайлев Є.М.

Свідоцтво № 24800170000040432 від 21.03.2001 р.

61024, м. Харків, вул. Фрунзе, 16