

Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України

Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»

ПОДЛІСНА ОЛЕНА ВАЛЕРІЇВНА



УДК 664.336

УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ЖИРОВОЇ ОСНОВИ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ
МАРГАРИНІВ

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

Автореферат дисертації на здобуття
наукового ступеня кандидата технічних наук

Харків – 2012

Дисертацією є рукопис.

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

Науковий керівник: доктор технічних наук, доцент
Некрасов Павло Олександрович,
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»,
професор кафедри технології жирів та продуктів бродіння

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Осейко Микола Іванович,
Національний університет харчових технологій,
м. Київ,
професор кафедри технології жирів і парфумерно-косметичних продуктів

кандидат технічних наук, доцент
Безденєжних Лілія Андріївна,
Кременчуцький національний університет
ім. М. Остроградського,
м. Кременчуг,
доцент кафедри екології

Захист відбудеться «15» березня 2012 р. о 10⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.05 в Національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут» за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

Автореферат розісланий « 10 » лютого 2012 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
Д 64.050.05



Тимченко В.К.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Сучасна концепція харчування обумовлює необхідність інноваційних підходів до складу, властивостей, а також технологіям отримання харчових продуктів. Останні повинні не тільки бути джерелом поживних речовин та енергії для організму людини, але й забезпечувати його функціональними компонентами, які мають позитивно впливати на фізіологічні функції та обмін речовин. У цих умовах олійно-жирові підприємства переорієнтовуються на виробництво нових та якісних харчових продуктів, зокрема маргаринів функціонального призначення, які б дозволили задовольнити потреби населення у здоровому харчуванні.

Виробництво функціональних жирових продуктів нового покоління повинно відповідати сучасному рівню наукоємного розвитку олійно-жирової галузі, до якого відносяться ферментативні технології, тому що вони мають цілий ряд переваг перед хімічними процесами та виключають їх недоліки.

На сьогодні основними перешкодами щодо впровадження технології функціональних маргаринів є недостатність систематичних даних в області дослідження ферментативних процесів модифікації рослинної та тваринної сировини; невирішеність у повному обсязі задач щодо впливу модифікованих жирів на структурні та функціональні властивості жирових продуктів; відсутність практичного досвіду впровадження ферментативних технологій на сучасних промислових підприємствах. Вирішення вказаних проблем є актуальною науково-практичною задачею, яка визначила напрямок досліджень дисертаційної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано на кафедрі технології жирів та продуктів бродіння НТУ «ХПІ» у рамках завдань фундаментальних держбюджетних НДР 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 була виконавцем окремих етапів.

Мета і задачі дослідження. *Мета дослідження* – удосконалення ферментативної технології жирової основи функціональних маргаринів, збагачених діацилгліцеринами та структурованими ліпідами, для підвищення харчової цінності жирових продуктів.

У зв'язку з цим були поставлені наступні задачі:

- визначити сучасні тенденції у сфері функціональних жирових продуктів;
- визначити оптимальні умови ферментативних процесів гідролізу та ацидолізу і отримати математичну оцінку виходу функціональних жирів від основних технологічних параметрів;
- дослідити кінетику ферментативного ацидолізу жирів, спрямованого на отримання структурованих ліпідів;
- оцінити структурні характеристики функціональних маргаринів, виготовлених на основі діацилгліцеринів та структурованих ліпідів;
- визначити фізіологічні властивості жирів та жирових систем, збагачених функціональними інгредієнтами;

– на основі отриманих результатів започаткувати дослідно-промислове впровадження розробленої технології.

Об'єктом дослідження є технологія функціональних маргаринів.

Предмет дослідження – технологічні параметри ферментативних процесів гідролізу та ацидолізу, структурні та функціональні властивості маргаринів.

Методи дослідження. Ліпідний склад жирів визначався методом газорідинної хроматографії; поліморфні характеристики жирів аналізували методом рентгеноструктурного аналізу; структурні властивості жирових систем встановлювали методами поляризаційної та скануючої електронної мікроскопії; вміст твердого жиру визначався методом імпульсного ЯМР; функціональність жирових емульсій оцінювали на основі доклінічних лабораторних досліджень з подальшим аналізом біологічного матеріалу згідно зі стандартними методиками. Для обробки експериментальних даних застосовано статистичні методи аналізу з використанням програмних пакетів Statistica 9 (StatSoft, Inc.) та Mathcad 14 (Parametric Technology Corporation). Експерименти проведено на базі Національного технічного університету «Харківського політехнічний інститут», Харківського національного медичного університету, Національного фармацевтичного університету та Іллічівського олійножирового комбінату.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у розробці наукового підґрунтя удосконалення ферментативної технології жирової основи функціональних маргаринів з використанням діацилгліцеринів і структурованих ліпідів:

– вперше визначено оптимальні параметри процесів ферментативного гідролізу та ацидолізу жирів з використанням методів математичного моделювання, що дозволяє ефективно обирати раціональні умови роботи технологічного обладнання на виробництві для отримання максимального виходу функціональних жирових компонентів;

– встановлено основні закономірності кінетики ферментативного ацидолізу, спрямованого на отримання структурованих ліпідів, що дозволяє підвищити ефективність цілеспрямованого біокаталітичного синтезу модифікованих жирів;

– вперше визначено термодинамічні параметри та зроблено висновки щодо внеску кожної з реакцій, які протікають під час ферментативного ацидолізу жирів, в перебіг загального процесу у цілому, що дає можливість підвищити продуктивність біокаталітичної технології за рахунок контролювання умов та спрямованості процесу;

– вперше отримано математичний опис залежності вмісту твердої фази у функціональних маргаринах при заданих рецептурах та температурах зберігання, що дозволяє контролювати структурні характеристики готового продукту на виробництві;

– за результатами медико-біологічних досліджень встановлено особливості фізіологічних характеристик функціональних маргаринів, які отримано за розробленою ферментативною технологією.

Практичне значення одержаних результатів для олійно-жирової галузі полягає у вдосконаленні технології жирової основи функціональних маргаринів.

нів: створено рецептуру і технічні умови ТУ У 15.4 – 02071180 – 087 : 2011 на новий вид продукту – маргарин м'який «Фітнес» з подовженим терміном зберігання.

Запропоновано апаратурно-технологічну схему виробництва: обґрунтовано ефективні технологічні параметри виробничих процесів, які дозволяють підвищити рівень проектування технологічного обладнання. Отримано жировий продукт з підвищеними фізіологічними властивостями, який можна використовувати у складі повсякденного раціону без особливих рекомендацій та обмежень.

Запропонована технологія започаткована на підприємстві ВАТ «Іллічівський олійножировий комбінат» (м. Іллічівськ, Одеська область), де було виготовлено 540 кг жирів, збагачених діацилгліцеринами, та партію маргаринів на їх основі у кількості 200 кг з покращеними функціонально-технологічними властивостями.

Технічну новизну ферментативної технології жирових основ функціональних маргаринів захищено патентом України.

Результати дисертаційної роботи використано в навчальному процесі кафедри технології жирів та продуктів бродіння НТУ «ХП» і в курсовому та дипломному проектуванні.

Особистий внесок здобувача полягає у проведенні аналізу науково-технічної літератури, постановці та реалізації науково-дослідних задач при розробці технології функціональних маргаринів, а також ефективному плануванні експериментів на основі математичного моделювання. Здійснено приготування та аналіз зразків, проведено експериментальні дослідження, виконано обробку та інтерпретацію отриманих даних. Обговорення загальної схеми досліджень та формулювання висновків проводилось спільно з науковим керівником.

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертаційної роботи викладено на: 74-ій Науковій конференції молодих учених, аспірантів і студентів «Наукові здобутки молоді – вирішення проблем харчування людства у XXI столітті» (м. Київ, 2008 р.), Міжнародній науково-практичній конференції «Новітні технології, обладнання, безпека та якість харчових продуктів: сьогодення та перспективи» (м. Київ, 2010 р.), I, III та IV Міжнародній науково-практичній конференції «Хімія і технологія жирів. Перспективи розвитку олійно-жирової галузі» (м. Алушта, АР Крим, 2008 р., 2010 р., 2011 р.), XII Міжнародній науково-практичній конференції «Удосконалення процесів та обладнання харчових та хімічних виробництв» (м. Одеса, 2008 р.), V Міжнародній науково-практичній конференції «Харчові технології» (м. Одеса, 2009 р.), XVI, XVII, XVIII та XIX Міжнародній науково-практичній конференції «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» (м. Харків, 2008 р., 2009 р., 2010 р., 2011 р.), XVIII Міжнародній науково-практичній конференції «КАЗАНТИП-ЭКО-2010. Экология, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей среды и здоровье человека» (м. Щелкино, АР Крим 2010 р.), Всеукраїнській науковій конференції студентів і молодих вчених «Актуальні проблеми розвитку харчових виробництв,

ресторанного господарства і торгівлі» (м. Харків, 2011 р.), II науково-практичному семінарі «Новые достижения в развитии технологий и оборудования масложировых производств» (м. Харків, 2011 р.), XI Міжнародній науково-практичній конференції «Интегрированные технологии и энергосбережение «ИТЭ-2011» (м. Харків, 2011 р.), VII Міжнародній науково-практичній конференції «Научный потенциал на света» (м. Софія, Болгарія, 2011 р.), XI Міжнародній науково-практичній конференції «Масложировая индустрия 2011» (м. Санкт-Петербург, Росія, 2011 р.).

Публікації. За результатами дисертаційної роботи опубліковано 17 наукових публікацій, з них 7 статей у наукових фахових виданнях України, 1 патент України на корисну модель.

Структура і обсяг дисертації. Дисертація складається із вступу, 7 розділів, висновків та 11 додатків. Повний обсяг дисертації 243 сторінки, з них 27 рисунків по тексту, 8 рисунків на 4 окремих сторінках, 22 таблиці по тексту, 4 таблиці на 2 окремих сторінках, 11 додатків на 86 сторінках, список використаних джерел із 162 найменувань на 18 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

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

У першому розділі роботи наведено аналітичний огляд науково-технічної інформації з питань розвитку та сучасного стану ринку функціональних продуктів харчування. Проаналізовано особливості технологій отримання функціональних жирів, зокрема ензимного гідролізу та ацидолізу. Показано, що процеси модифікації жирів відкривають перспективні можливості для виробництва нової жирової продукції з підвищеними фізіологічними властивостями. Детально розглянуто фізичні характеристики жирів, які визначають основні технологічні властивості продуктів на їх основі.

У другому розділі наведено загальний план робіт щодо удосконалення ферментативної технології жирової основи функціональних маргаринів, характеристику сировини та речовин, які використано в роботі, описано методи дослідження жирів та жирових систем.

Кислотне число жирів визначалось згідно ДСТУ 4350. Ліпідний склад жирів встановлювали методом високотемпературної газорідинної хроматографії на хроматографі Clarus 500 Gas Chromatography виробництва фірми «Perkin-Elmer» (США) з полум'яно-іонізаційним детектором. Для визначення поліморфного складу жирів використовували методику рентгеноструктурного аналізу на дифрактометрі ДРОН-3М. Дослідження структури поверхонь жирових емульсій проводили методами поляризаційної та скануючої електронної мікроскопії. Для аналізів були використані поляризаційний мікроскоп МПД-1 (ОАО «ЛОМО», Росія), обладнаний цифровою фотокамерою Sony DSC-W30 (SONY CORP., Японія) та растровий скануючий електронний мікроскоп моделі РЕММА-101 (Україна). Вміст твердого жиру за різних температур визначав-

ся за допомогою імпульсного ядерного магнітного резонансу (ЯМР). Вимірювання здійснювалось на імпульсному ЯМР спектрометрі Minispec mq40 (виробник – фірма Bruker, Німеччина). Функціональні властивості жирів та жирових емульсій оцінювали на основі доклінічних лабораторних досліджень з подальшим аналізом біологічного матеріалу згідно стандартним методикам. При обробці експериментальних даних застосовано методи поверхонь відклику та оптимізації нелінійних багатомірних систем, з використанням програмних пакетів Statistica 9 (StatSoft, Inc.) та Mathcad 14 (Parametric Technology Corporation).

У третьому розділі викладено дослідження щодо вибору ефективних ферментних препаратів та оптимізації технологічних параметрів процесів виробництва функціональних жирів біокаталітичними методами гідролізу та ацидолізу жирової сировини за критерієм максимального виходу цільових продуктів.

Встановлено, що найбільшу каталітичну активність при отриманні діацилгліцеринів (ДАГ) в реакції часткового гідролізу рідких та твердих жирів проявляють ферментні препарати Lecitase Ultra та Lipozyme CALB L відповідно, а при ацидолізі жирів, спрямованого на виробництво структурованих ліпідів (СТЛ), – препарат Lipozyme RM IM.

Визначення оптимальних параметрів для вказаних процесів здійснювалось на основі математичного планування експерименту з використанням методики поверхонь відклику.

Показано, що для ферментативних гідролізу та ацидолізу жирів основними параметрами, які головним чином впливають на вихід цільових продуктів, є наступні: вміст ферменту (e , %), час реакції (τ , години), температура (t , °C), співвідношення субстратів. Останній параметр для процесу гідролізу жирів трансформується у кількість води (w , %) в системі, для ацидолізу – виражається за допомогою мольного відношення жир : кислота (m).

При використанні препарату Lecitase Ultra за результатами проведених досліджень було отримано рівняння регресії, яке показує залежність вмісту діацилгліцеринів в продукті реакції гідролізу жирів (Y_1 , % мас.) від основних параметрів процесу

$$Y_1 = -13,669 + 2,82 \cdot e - 0,666 \cdot e^2 + 2,331 \cdot t - 0,065 \cdot t^2 - 0,554 \cdot \tau - 1,120 \cdot \tau^2 + 1,605 \cdot w - 0,023 \cdot w^2 + 0,146 \cdot e \cdot t + 0,290 \cdot e \cdot \tau - 0,038 \cdot e \cdot w + 0,231 \cdot t \cdot \tau + 0,015 \cdot t \cdot w - 0,034 \cdot \tau \cdot w. \quad (1)$$

Обробка отриманої залежності (1) в середовищі Statistica 9 (StatSoft, Inc.) дала змогу отримати оптимальні параметри, які забезпечують максимальний вихід діацилгліцеринів: температура – 37 °C, вміст ферменту – 6 % мас., вміст води – 34 % мас., час реакції – 3,2 години. Для детального дослідження закономірностей впливу основних параметрів на перебіг процесу ферментативного гідролізу, спрямованого на отримання діацилгліцеринів, було створено та проаналізовано поверхні відклику, які представлено на рис. 1. Побудова кожної з графічних залежностей відбувалася в режимі варіювання двох параметрів при постійних оптимальних значеннях двох інших.

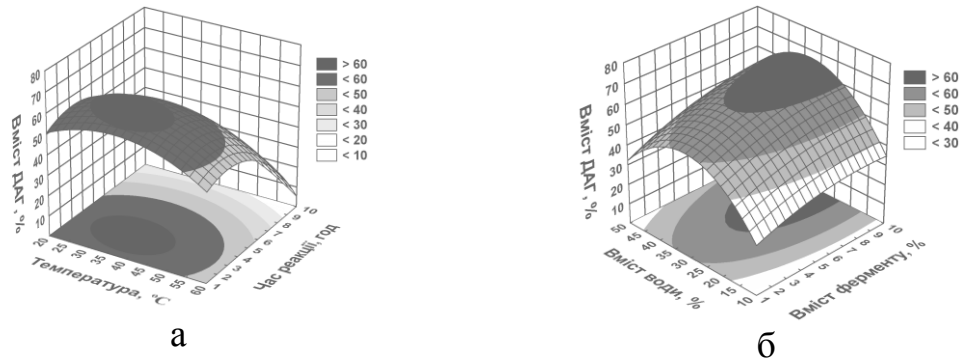


Рис. 1. Залежність вмісту DAG від:
а) температури та часу реакції; б) вмісту води та вмісту ферменту

Згідно даним, представленим на рис. 1 (а), максимальна концентрація діацилгліцеринів у системі (близько 66,5 %) досягається за 3,2 години. Подальша стадія каталітичного процесу передбачає утворення моноацилгліцеринів, в результаті якого вміст DAG у системі зменшується. Рациональний температурний режим каталітичного процесу варіюється в діапазоні 25 – 45 °С, при чому фіксація температури на рівні 37 °С забезпечує максимальний ступінь перетворення початкових триацилгліцеринів у діацилгліцерини (рис. 1 (а)). Через гетерогенність системи поверхня розділу фаз залежить від кількості води у середовищі. Це узгоджується з даними, представленими на рис. 1 (б). При мінімальному вмісті вологи (близько 10 %) вихід діацилгліцеринів не перевищує 30 – 40 %, в той час як при доведенні вмісту води у системі до рівня 35 % концентрація DAG досягає максимального значення. Також встановлено, що вихід діацилгліцеринів збільшується при вмісті ферменту у системі у кількості від 1 до 6 % (рис. 1 (б)).

Під час оптимізації процесу часткового гідролізу жирів під дією ферментного препарату Lipozyme CALB L, було отримано рівняння регресії (2)

$$Y_2 = 32,231 - 1,041 \cdot e + 0,075 \cdot e^2 - 1,124 \cdot t + 0,011 \cdot t^2 + 6,399 \cdot \tau - 0,533 \cdot \tau^2 + 2,591 \cdot w - 0,014 \cdot w^2 + 0,045 \cdot e \cdot t - 0,346 \cdot e \cdot \tau - 0,021 \cdot e \cdot w + 0,001 \cdot t \cdot \tau - 0,015 \cdot t \cdot w - 0,032 \cdot w \cdot \tau, \quad (2)$$

де Y_2 – вміст діацилгліцеринів, % мас.

На основі пошуку екстремумів математичної залежності (2) визначено оптимальні параметри, що дозволяють отримати максимальний вихід діацилгліцеринів: температура – 65 °С, вміст ферменту – 5,5 % мас., вміст води – 38 % мас., час реакції – 3,5 години.

Обробка експериментальних даних щодо ферментативного ацидолізу жирів методами математичної статистики дозволила отримати рівняння регресії, що описує залежність ступеня перетворення початкових триацилгліцеринів у структуровані ліпіди (Z , %) від основних параметрів

$$Z = -102,539 + 2,289 \cdot t - 0,024 \cdot t^2 + 4,267 \cdot e - 0,102 \cdot e^2 + 13,682 \cdot m - 0,541 \cdot m^2 + 2,705 \cdot \tau - 0,071 \cdot \tau^2 + 0,021 \cdot t \cdot e - 0,051 \cdot t \cdot m + 0,037 \cdot t \cdot \tau - 0,047 \cdot e \cdot m - 0,067 \cdot e \cdot \tau - 0,132 \cdot m \cdot \tau. \quad (3)$$

Аналіз математичної залежності процесу ферментативного ацидолізу жирів, що описується поліномом (3), дозволив встановити оптимальні параметри досліджуваного процесу, які забезпечують максимальний вихід структурованих ліпідів, а саме: температура – 65 °С, вміст ферментного препарату Lipozyme RM IM – 17,4 % мас., мольне співвідношення жир : кислота – 1 : 6, час реакції – 21,8 години.

На рис. 2 представлено поверхні відклику, які відображають залежність ступеня перетворення триацилгліцеринів у структуровані ліпіди від кожної пари параметрів при фіксованих в оптимумі значеннях інших двох.

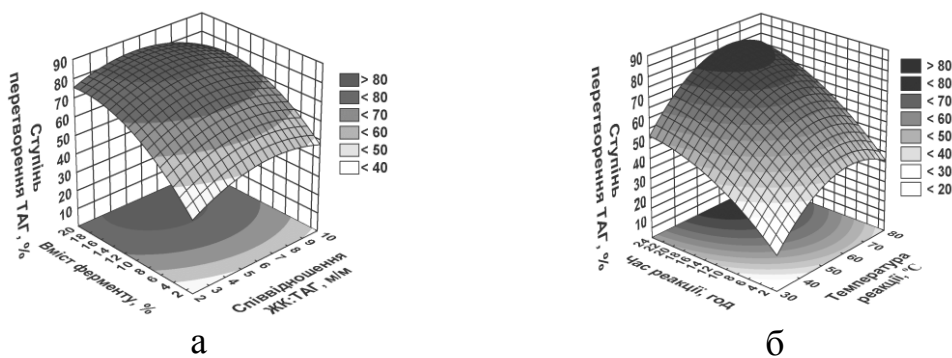
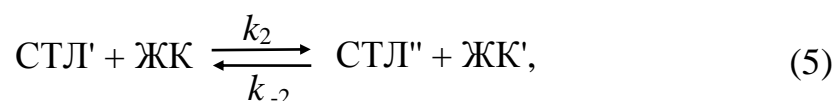
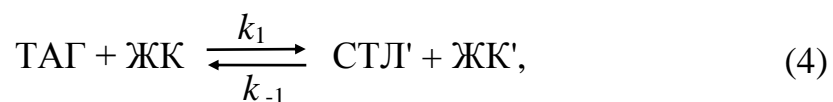


Рис. 2. Залежність ступеня перетворення триацилгліцеринів від:
а) вмісту ферменту та мольного співвідношення ЖК:ТАГ; б) часу реакції та температури

Аналіз графічних даних, представлених на рис. 2, показує, що при оптимальних параметрах процесу ступінь перетворення триацилгліцеринів у структуровані ліпіди досягає максимального значення – 82,3 %. При надлишку кислоти у системі відбувається зниження каталітичної активності ліпази внаслідок її «закислювання». Рівноважний стан у системі досягається за 21,8 години ведення процесу, після чого концентрація структурованих ліпідів практично не змінюється.

У четвертому розділі наведені результати досліджень кінетики ферментативного ацидолізу жирів, спрямованого на отримання структурованих ліпідів.

Встановлено, що вказаний процес обумовлено одночасним перебігом двох реакцій



де k_1, k_2 є константами швидкостей прямих реакцій; k_{-1}, k_{-2} – відповідні величини для зворотних реакцій; ТАГ – триацилгліцерин; ЖК – середньоланцюгова жирна кислота; ЖК' – довголанцюгова жирна кислота; СТЛ' – однозаміщений структурований ліпід (монокапрілоділінолеїн); СТЛ'' – двозаміщений структурований ліпід (дікапріломонолінолеїн).

Процес математичного моделювання полягав в ідентифікації констант швидкостей прямих та зворотних реакцій за допомогою алгоритму випадкового багатомірного пошуку – методу комплексів. Отримані результати наведено у таблиці 1 та 2.

Таблиця 1

Константи швидкостей (моль·ч⁻¹·год⁻¹)

Реакція	Значення констант швидкостей за різних температур					
	50 °С		60 °С		70 °С	
	Пряма	Зворотна	Пряма	Зворотна	Пряма	Зворотна
$\text{ТАГ} + \text{ЖК} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{СТЛ}' + \text{ЖК}'$	0,0080	0,0014	0,0124	0,0019	0,0201	0,0025
$\text{СТЛ}' + \text{ЖК} \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} \text{СТЛ}'' + \text{ЖК}'$	0,0029	0,0018	0,0051	0,0023	0,0087	0,0032

Таблиця 2

Константи рівноваги (K_p)

Реакція	Значення констант рівноваги за різних температур		
	50 °С	60 °С	70 °С
$\text{ТАГ} + \text{ЖК} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{СТЛ}' + \text{ЖК}'$	5,71	6,53	8,04
$\text{СТЛ}' + \text{ЖК} \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} \text{СТЛ}'' + \text{ЖК}'$	1,61	2,22	2,72

Аналіз даних, представлених в таблицях 1 та 2, дозволяє зробити висновок, що прямі реакції перевищують зворотні, тобто спостерігається спрямованість в бік отримання продуктів.

На підставі даних табл. 1 і 2 обчислено термодинамічні параметри реакцій (4) і (5). Чисельні значення термодинамічних характеристик досліджуваних реакцій та їх енергій активацій 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
$\text{ТАГ} + \text{ЖК} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{СТЛ}' + \text{ЖК}'$	15,72	-4,68	-5,20	-5,94	0,06	0,06	0,06
$\text{СТЛ}' + \text{ЖК} \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} \text{СТЛ}'' + \text{ЖК}'$	24,20	-1,28	-2,21	-2,85	0,08	0,08	0,08

Енергія активації (кДж/моль)

Реакція	Пряма	Зворотна
$\text{ТАГ} + \text{ЖК} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{СТЛ}' + \text{ЖК}'$	45,87	26,06
$\text{СТЛ}' + \text{ЖК} \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} \text{СТЛ}'' + \text{ЖК}'$	50,72	31,36

Аналізуючи дані, наведені в табл. 3 і 4, необхідно відзначити, що для обох реакцій чисельне значення теплового ефекту ΔH позитивне і енергії активації в прямому напрямку суттєво більше відповідних величин для зворотних. Це свідчить про те, що зазначені реакції ендотермічні, тобто протікають із поглинанням тепла. Зі зростанням температури для обох реакцій значення ΔG зменшується, тобто тим переважніше реакції йдуть у бік утворення продуктів. У той же час при всіх температурах значення ΔG першої реакції набагато менше аналогічного показника для другої. Це дозволяє зробити висновок, що друга реакція більш утруднена і є лімітувальною для всього процесу в цілому.

П'ятий розділ присвячено дослідженню структурних властивостей жирних основ маргаринів, збагачених діацилгліцеридами та структурованими ліпідами.

Зокрема, одержані за ферментативними технологіями гідролізу та ацидолізу жирів діацилгліцерини та структуровані ліпіди використано для збагачення жирних основ – найголовнішої частини маргаринів, структурні властивості якої визначають якість готового продукту.

Після обробки експериментальних даних щодо результатів моніторингу за вмістом твердої фази ($ВТФ$, %) у досліджуваних жирних системах встановлено, що залежність вказаного показника від кількості діацилгліцеринів та температури зберігання визначаються наступним чином

$$ВТФ_{\text{кінц}} = ВТФ_{\text{поч}} + a \cdot e^{-b \cdot f + c} + m \cdot \ln(\sqrt{t}), \quad (6)$$

де f – вміст ДАГ, % мас.; t – температура зберігання, °С; a , b , c , m – константи рівняння, отримані в процесі обробки експериментальних даних.

Виходячи з наведеного рівняння (6) можна сказати, що вміст твердої фази при зберіганні має експоненціальну залежність від кількості діацилгліцеринів у жирній системі і логарифмічну – від температури зберігання.

У графічному вигляді рівняння (6) для досліджуваних зразків при двох температурах вимірювання представлено на рис. 3.

Дані, приведені на рис. 3, свідчать про те, що у жирних системах протягом всього терміну зберігання спостерігається збільшення вмісту твердої фази. Але з підвищенням вмісту діацилгліцеринів в жирних основах маргаринів швидкість приросту кількості твердих гліцеридів зменшується.

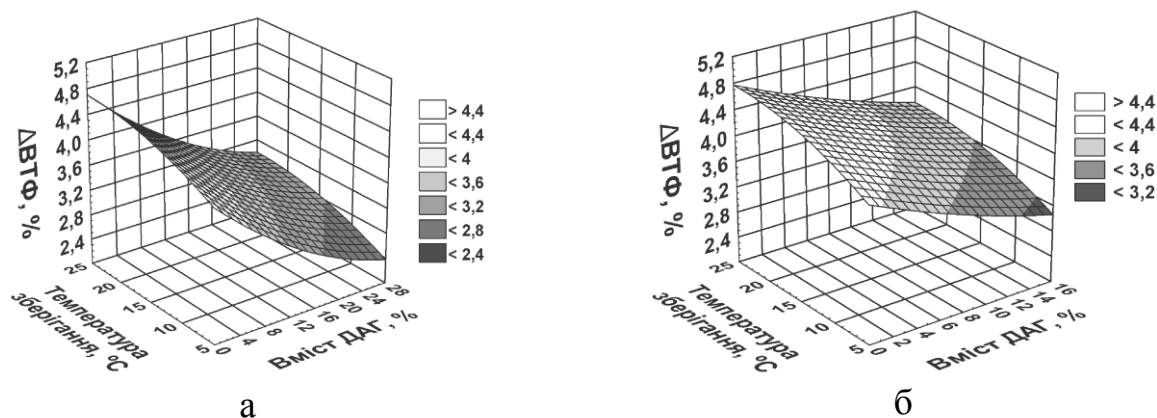


Рис. 3. Залежність змінення ВТФ від кількості ДАГ та температури зберігання для жирових основ маргаринів: а) збагачених діацилгліцеринами (температура вимірювання 5 °С); б) збагачених структурованими ліпідами та діацилгліцеринами (температура вимірювання 25 °С)

Це пояснюється тим, що при використанні діацилгліцеринів у складі жирових систем відбувається уповільнення процесу переходу поліморфної модифікації $\beta' \rightarrow \beta$ при зберіганні. В свою чергу, інгібування процесу трансформації низькоплавкої кристалічної структури у високоплавку перешкоджає накопиченню кристалів жиру та, як наслідок, відображається на зменшенні швидкості утворення твердої фази у системі, що подовжує строк зберігання функціонального продукту харчування.

Отримані результати узгоджуються з даними рентгеноструктурного аналізу досліджуваних жирових основ маргаринів наприкінці терміну їх зберігання (рис. 4).

Згідно приведеним спектрам всі досліджувані зразки жирових основ маргаринів демонструють чіткі сигнали на 3,8 та 4,2 Å, що характерно для β' форми кристалів, бажаної для маргаринів. У той же час, гострий чіткий сигнал на 4,6 Å вказує на присутність у досліджуваних системах ще й високоплавких кристалів β форми. Проте, у жирових основах функціональних маргаринів (рис. 4 (б, в)) спостерігається більший вміст β' поліморфної форми у порівнянні з жировою основою, виготовленою за традиційною рецептурою (рис. 4 (а)), де переважає β форма кристалів.

Якість і легкоплавкість маргарину в значній мірі залежить від розміру кристалів жирової основи, що в свою чергу відображається на його засвоюваності. Тому для більш детального вивчення морфології маргаринів застосовано метод електронної скануючої мікроскопії. Отримані мікрофотографії представлено на рис. 5.

Аналіз зображень (рис. 5) дає змогу зробити висновок, що при тривалому зберіганні поверхня маргаринів, виготовлених за традиційної рецептурою (рис. 5 (а)), набуває рихлості та зернистості. Натомість у цих же умовах функціональні маргарини (рис. 5 (б, в)) характеризуються більш однорідною кристалічною структурою.

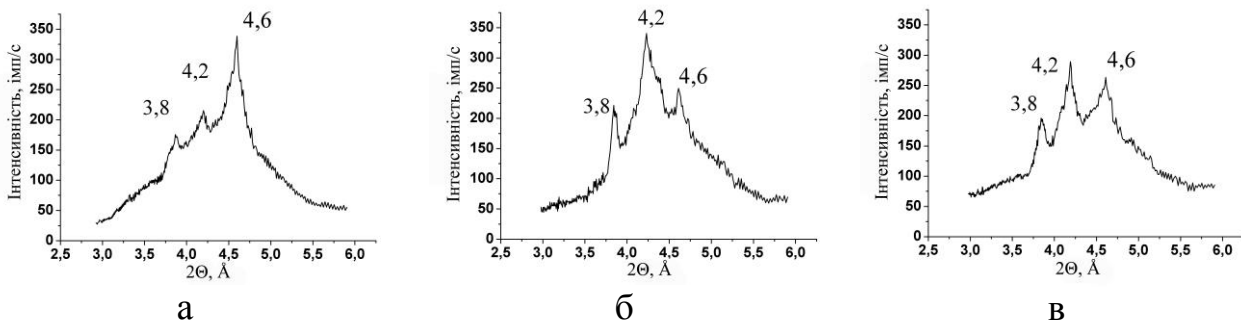


Рис. 4. Рентгендифракційний спектр: а) жирової основи маргарину, виготовленого за традиційною рецептурою; б) жирової основи маргарину, збагаченого діацилгліцеринами; в) жирової основи маргарину, збагаченого структурованими ліпідами та діацилгліцеринами

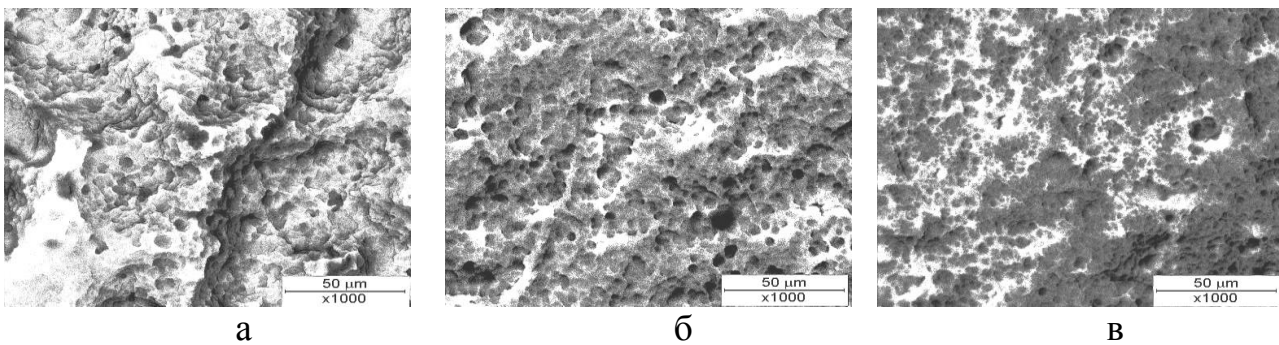


Рис. 5. Поверхні модельних зразків маргаринів: а) виготовленого за традиційною рецептурою; б) збагаченого діацилгліцеринами; в) збагаченого структурованими ліпідами та діацилгліцеринами

У шостому розділі викладено результати дослідження фізіологічних властивостей виготовлених за розробленими ферментативними технологіями функціональних жирів та маргаринів на їх основі. В результаті проведених доклінічних випробувань зроблено висновок, що вживання вказаних жирових систем сприяє зменшенню накопичення жиру в організмі. Внаслідок цього вони можуть використовуватись як продукти функціонального та лікувально-профілактичного призначення для попередження захворювань, пов'язаних з порушенням ліпідного обміну.

У сьомому розділі наведено дослідно-промислові випробування ферментативної технології отримання маргаринів функціонального призначення. Запропонована технологія включає наступні стадії: гідроліз жирової сировини; очищення цільового продукту методом молекулярної дистиляції; темперування та одержання «грубої» емульсії маргарину; гомогенізація; переохолодження та механічна обробка маргарину.

Технологічну схему виробництва маргаринів функціонального призначення представлено на рис. 6.

Протягом дослідно-промислових випробувань на Іллічівському олійножировому комбінаті (м. Іллічівськ, Одеська область) виготовлено партію функціональних маргаринів у кількості 200 кг. На основі результатів випробувань розроблено та затверджено технічні умови ТУ У 15.4 – 02071180 – 087:2011 «Маргарин м'який «Фітнес».

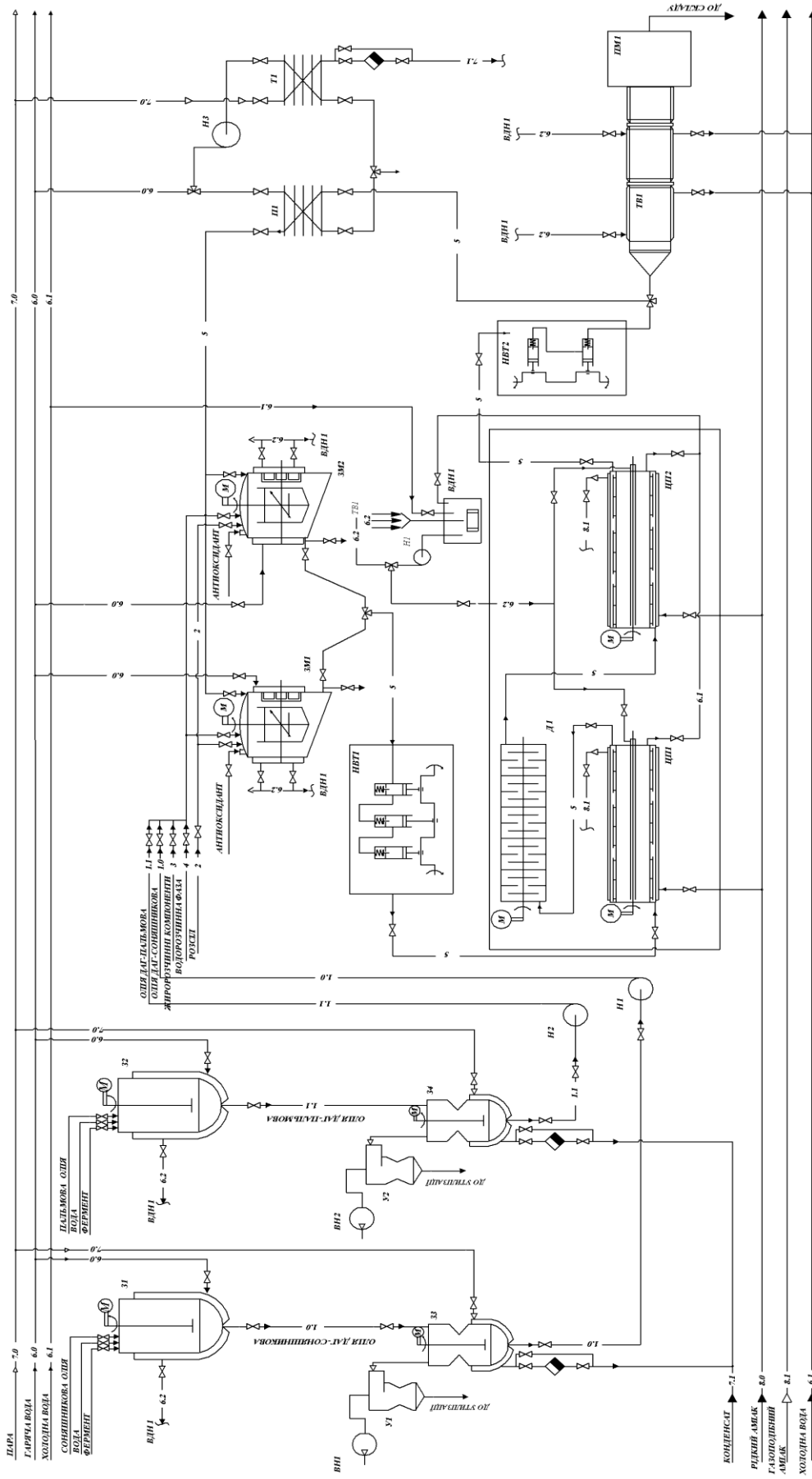


Рис. 6. Технологічна схема дослідно-експериментального виробництва маргаринів функціонального призначення

ВИСНОВКИ

Дисертаційна робота присвячена вирішенню науково-практичної задачі удосконалення ферментативної технології жирової основи функціональних маргаринів нового покоління, орієнтованих на реалізацію концепції здорового харчування населення України. Внаслідок проведених теоретичних та експериментальних досліджень сформульовано наступні висновки:

1. На основі проаналізованої науково-технічної інформації щодо сучасних тенденцій у сфері функціональних жирових продуктів встановлено, що поширення концепції здорового харчування стимулює попит населення до продукції з підвищеною харчовою цінністю та відкриває широкі перспективи для виробництва жирів профілактичного призначення.

2. Встановлено, що найбільшу ефективність при отриманні жирів, збагачених діацилгліцеридами, в реакції часткового гідролізу рідких та твердих жирів проявляють ферментні препарати Lecitase Ultra та Lipozyme CALB L відповідно. На основі отриманих математичних залежностей визначено оптимальні технологічні параметри процесу гідролізу рідких жирів: температура – 37 °С, вміст ферменту – 6 % мас., вміст води – 34 % мас., час реакції – 3,2 годин, а також відповідні параметри для гідролізу твердих жирів: температура – 65 °С, вміст ферменту – 5,5 % мас., вміст води – 38 % мас., час реакції – 3,5 години.

3. Проведено аналіз ефективності використання низки ферментних препаратів і встановлено, що найбільшу каталітичну активність в процесі ензимного ацидолізу жирів, спрямованого на отримання структурованих ліпідів, проявляє ферментний препарат Lipozyme RM IM. На основі отриманої математичної залежності визначені оптимальні параметри процесу, які забезпечують максимальний ступінь перетворення вихідних триацилгліцеринів у структуровані ліпіди, а саме: температура – 65 °С, вміст ферментного препарату Lipozyme RM IM – 17,4 % мас., мольне співвідношення жир : кислота – 1 : 6, час процесу – 21,8 годин.

4. На підставі визначення кінетичних констант та термодинамічних параметрів ензимного ацидолізу жирів встановлено основні закономірності його кінетики, а також виявлено лімітуючу стадію, що дозволяє підвищити ефективність проведення технологічного процесу на виробництві.

5. Для кількісної оцінки процесу пост-твердіння жирових основ з використанням даних про їх компонентний склад та температуру зберігання отримано математичну залежність, яка дозволяє прогнозувати вміст твердої фази у системі.

6. Доведено харчову та біологічну цінність отриманих за розробленою ферментативною технологією функціональних жирів та маргаринів на їх основі, що дозволяє використовувати вказані продукти у повсякденному раціоні харчування для попереджень захворювань, пов'язаних з порушенням ліпідного обміну.

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

8. Розроблено технічні умови на новий вид продукту – маргарин м'який «Фітнес». За результатами державної санітарно-епідеміологічної експертизи ТУ У 15.4-02071180-087:2011 «Маргарин м'який «Фітнес». Технічні умови» відповідає вимогам діючого санітарного законодавства України.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Подлісна О. В. 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.

Здобувачем розроблено експериментальну дієту для лабораторних тварин, проведено їх декапітацію та забір біологічного матеріалу, проаналізовано результати досліджень.

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

Здобувачем розроблено експериментальний раціон для піддослідних тварин, проведено їх аутопсію та вилучення біоматеріалу, проведено аналіз отриманих експериментальних даних.

3. Подлісна О. В. Дослідження впливу діацилгліцеринів на поліморфні перетворення у функціональних жирових системах / П. О. Некрасов, О. В. Подлісна // Східно-Європейський журнал передових технологій. – Харків: Технологічний центр, 2010. – № 4/5 (46). – С. 4–7.

Здобувачем здійснено підготовку жирових основ функціональних маргаринів, виконано рентгеноструктурний аналіз досліджуваних зразків та проведено аналіз отриманих експериментальних даних.

4. Подлісна О. В. Оптимізація параметрів процесу ферментативного ацидолізу жирів / П. О. Некрасов, О. В. Подлісна, О. П. Некрасов // Інтегровані технології та енергозбереження. – Харків: НТУ «ХПІ», 2011. – № 3. – С. 73–77.

Здобувачем здійснено планування експерименту біокаталітичного ацидолізу жирів, проведено обробку експериментальних даних та встановлені оптимальні параметри процесу.

5. Подлісна О. В. Дослідження дії іммобілізованих ліпаз на процес ензимного ацидолізу жирів / П. О. Некрасов, О. В. Подлісна, О. П. Некрасов // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2011. – № 59. – С. 18–23.

Здобувачем виконано експериментальні дослідження ефективності біокаталітичної дії низки ферментних препаратів, проаналізовано отримані результати.

6. Подлісна О. В. Дослідження структурних властивостей функціональних жирових систем при зберіганні / П. О. Некрасов, О. В. Подлісна, Я. М. Таратун // Східно-Європейський журнал передових технологій. – Харків: Технологічний центр, 2011. – № 5/6 (53). – С. 17–20.

Здобувачем здійснено підготовку жирових зразків для аналізу методом ЯМР, поляризаційної та скануючої мікроскопії, проведено моніторинг жирових основ під час зберігання методом поляризаційної мікроскопії.

7. Подлісна О. В. Дослідження кінетики ферментативного ацидолізу жирів / П. О. Некрасов, О. В. Подлісна, О. П. Некрасов // Східно-Європейський журнал передових технологій. – Харків: Технологічний центр, 2011. – № 6/6 (54). – С. 65–68.

Здобувачем проведено експериментальні дослідження щодо визначення кінетичних та термодинамічних параметрів ензимного ацидолізу жирів, інтерпретовано отримані експериментальні дані.

8. Пат. № 51296 Україна, МПК (2009) A23C 11/00 Спосіб виробництва жирів, збагачених діацилгліцеридами / Підлісна О. В., Некрасов П. О., Гладкий Ф. Ф., Українець А. І., Поліщук Г. Є., Рибак О. М. – № u 201000524; заявл. 20.01.2010; опубл. 12.07.2010, Бюл. № 13.

Здобувачем здійснено патентний пошук за темою, проведені експериментальні дослідження щодо ферментативного гліцеролізу жирів, систематизовано результати досліджень

9. Подлісна О. В. 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 XXI столітті». – Київ. – 2008. – С. 225.

Здобувачем підготовлено зразки жирових емульсій для аналізу, інтерпретовано отримані результати, зроблено висновки щодо ефективності використання діацилгліцеринів в рецептурі жирових систем.

10. Подлісна О. В. 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 сплановано та проведено експерименти щодо отримання функціонального жиру, проведено очищення продукту методом молекулярної дистиляції.

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

Здобувачем проведено експерименти щодо ензимного гліцеролізу жирів, здійснено очищення цільового продукту методом молекулярної дистиляції, досліджено структурно-механічні властивості жирових систем.

12. Подлісна О. В. 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 розроблено експериментальний раціон для піддослідних тварин, проведено їх аутопсію та вилучення біоматеріалу, проведено аналіз отриманих експериментальних даних.

13. Подлісна О. В. Гіпотриацилгліцеринемічні властивості олії, збагаченої діацилгліцеридами / П. О. Некрасов, Т. В. Горбач, О. В. Подлісна, Ю. М. Плахотна / 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.

Здобувачем розроблено повсякденний раціон для піддослідних, проведено моніторинг фізичних показників лабораторних тварин та забір біологічного матеріалу, проаналізовано результати досліджень.

14. Подлісна О. В. Біокаталітичний синтез структурованих ліпідів / П. О. Некрасов, О. В. Подлісна / Тези доповідей учасників Всеукраїнської наукової конференції студентів і молодих вчених «Актуальні проблеми розвитку харчових виробництв, ресторанного господарства і торгівлі». – Харків. – 2011. – С. 134.

Здобувачем здійснено планування експерименту ферментативного ацидолізу, проведено обробку отриманих даних методами математичної статистики, проаналізовано отримані результати.

15. Подлісна О. В. Удосконалення ферментативних технологій жирів функціонального призначення / Ф. Ф. Гладкий, П. О. Некрасов, О. В. Подлісна, Ю. М. Плахотна / Матеріали IV міжнародної науково-технічної конференції «Хімія і технологія жирів. Перспективи розвитку олійно-жирової галузі». – Алушта. – 2011. – С. 43–44.

Здобувачем опрацьовано та систематизовано матеріали досліджень щодо удосконалення ферментативної технології отримання жирів.

16. Подлісна О. В. Отримання діацилгліцеринів методом біокаталітичного гідролізу / Ф. Ф. Гладкий, П. О. Некрасов, О. В. Подлісна / Матеріали за 7-а міжнародна научна практична конференція «Научний потенціал на света», том 7. – Софія. – 2011. – С. 54–57.

Здобувачем здійснено ефективне планування дослідів щодо біокаталітичного гідролізу жирів, проведено експерименти, обробку та інтерпретацію отриманих результатів.

17. Подлесная Е. В. Новое поколение жировых систем функционального назначения / Ф. Ф. Гладкий, П. А. Некрасов, Е. В. Подлесная, Ю. Н. Пла-

хотная / Материалы 11-ой международной конференции «Масложировая индустрия-2011», Санкт-Петербург, Россия. – 2011. – С. 149–150.

Здобувачем проведено експерименти щодо ферментативних процесів гідролізу та ацидолізу, проаналізовано отримані результати, досліджено структуру жирових основ функціональних маргаринів.

АНОТАЦІЇ

Подлісна О.В. Удосконалення технології жирової основи функціональних маргаринів – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.18.06 – технологія жирів, ефірних масел і парфюмерно-косметичних продуктів. – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут» Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України, Харків, 2012.

Дисертацію присвячено удосконаленню ферментативної технології жирової основи функціональних маргаринів, збагачених діацилгліцерином та структурованими ліпідами. Обґрунтовано необхідність застосування біокаталітичних технологій для одержання зазначених функціональних інгредієнтів.

Встановлено ефективність дії низки ферментних препаратів в процесах ензимного гідролізу та ацидолізу жирів. Отримано математичні описи вказаних процесів, на основі яких визначено оптимальні параметри, що забезпечують максимальний вихід функціональних сполук. Вивчено кінетику ензимного ацидолізу жирів. Визначено структурні властивості маргаринів, збагачених функціональними жирами та отримано математичну залежність, яка дозволяє прогнозувати змінення вмісту твердої фази в залежності від кількості діацилгліцеринів та температури зберігання. За даними медико-біологічних досліджень оцінено харчову та фізіологічну цінність діацилгліцеринової олії та емульсій на її основі. Розроблено рецептуру та технологію функціональних маргаринів, технічні умови на новий вид продукту – маргарин м'який «Фітнес». У результаті дослідно-промислових випробувань встановлено можливість одержання функціональних жирів та маргаринів на їх основі.

Ключові слова: гідроліз, ацидоліз, діацилгліцеринова олія, структуровані ліпіди, жирові основи маргарину, кристалічна структура, функціональні властивості.

Подлесная Е.В. Усовершенствование технологии жировой основы функциональных маргаринов – На правах рукописи.

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, молодежи и спорта Украины, Харьков, 2012.

Диссертация посвящена усовершенствованию ферментативной технологии жировой основы функциональных маргаринов, обогащенных диацилглицеринами и структурированными липидами. Обоснована необходимость применения ферментативных процессов гидролиза и ацидолиза для получения функциональных ингредиентов, используемых в качестве рецептурной составляющей жировых основ маргаринов.

Для этого проведен анализ эффективности биокаталитического действия ряда представленных на отечественном рынке ферментных препаратов в реакциях гидролиза и ацидолиза жиров. С использованием эффективного математического планирования исследуемых биокаталитических процессов получено их математическое описание, на основании которого рассчитаны оптимальные технологические параметры, обеспечивающие максимальный выход диацилглицеринов и структурированных липидов. На основе методов математического моделирования процесса энзимного ацидолиза, направленного на получение структурированных липидов, идентифицированы константы скоростей прямых и обратных реакций. Это дало возможность сделать вывод о направленности реакции в сторону образования продуктов и установить лимитирующую стадию процесса, которой была определена стадия взаимодействия однозамещенного структурированного липида с жирной кислотой. Рассчитанные термодинамические параметры реакции ферментативного ацидолиза при различных температурах установили эндотермический характер протекания процесса и подтвердили ранее сделанный вывод о смещении равновесия в сторону образования структурированных липидов.

Исследованы структурные и морфологические свойства жировых основ функциональных маргаринов, обогащенных диацилглицеринами и структурированными липидами. Установлено, что введение диацилглицеринов в рецептуру жировых основ ингибирует процесс перехода низкоплавкой полиморфной модификации жира в высокоплавкую, что повышает технологические свойства готового продукта во время хранения. На основании результатов проведенного исследования получена математическая зависимость, которая позволяет прогнозировать изменение содержания твердого жира в маргаринах в зависимости от количества диацилглицеринов в их рецептуре и температуры хранения.

Оценены физиологические свойства диацилглицеринового масла и маргаринов на его основе в ходе доклинических испытаний на животных. Установлено, что как диацилглицерины, так и эмульсии на их основе, не являются токсичными, препятствуют ресинтезу жира в эпителии кишечника и тем самым снижают накопление общего количества жира в организме. В результате этого указанные жировые продукты могут быть использованы в составе повседневного рациона питания человека для снижения риска заболеваний, связанных с нарушениями липидного обмена.

На основе исследований, математических описаний и теоретических обобщений разработана технологическая схема производства функциональных маргаринов, которая включает стадии: гидролиз жирового сырья;

очистка целевого продукта методом молекулярной дистилляции; темперирование и получение «грубой» эмульсии маргарина; гомогенизация; переохладение и механическая обработка маргарина.

Разработана рецептура и технические условия на новый вид продукта – маргарин мягкий «Фитнес». В результате опытно-промышленных испытаний установлена возможность получения функциональных жиров и маргаринов на их основе, что имеет очень важное значение для реализации концепции здорового образа жизни и решения проблем дисбаланса структуры питания населения.

Ключевые слова: гидролиз, ацидолиз, диацилглицериновое масло, структурированные липиды, жировые основы маргарина, кристаллическая структура, функциональные свойства.

Podlisna O.V. The improvement of the enzyme technology of the functional margarines fat base – In the capacity of the manuscript.

Thesis for a candidate degree of technical sciences by specialty 05.18.06 – fats, essential oils and perfume-cosmetic products technology. – National Technical University «Kharkov Polytechnic Institute» Ministry of Education and Science, Youth and Sport of Ukraine, Kharkov, 2012.

The thesis is dedicated to the improvement of the enzyme technology of the functional margarine fat base, enriched in diacylglycerols and structured lipids. The biocatalytic efficiency of several immobilized lipases in the enzymatic hydrolysis and acidolysis processes was determined. The mathematical descriptions of enzymatic hydrolysis and acidolysis of fats and optimal conditions of mentioned processes were received. The kinetics of enzymatic acidolysis of fats was studied out. The structural properties of functional margarines were determined. The mathematical model that allows us to predict solid fat content changes depending on the amount of diacylglycerols and storage temperature was received. The nutritional and biological values of diacylglycerol oil and diacylglycerol emulsions were estimated. The formulation and technology of functional margarines were developed. The technical requirements for new type of product – «Fitness» soft margarine were developed. The actuality and rationality of the investigation were confirmed by the patent Ukraine on useful model.

Key words: hydrolysis, diacylglycerol oil, structural lipids, fat base of margarine, crystal structure, functionality.



Відповідальний за випуск д.т.н., проф. Гладкий Ф.Ф.

Підписано до друку 7.02.2012 р. Формат 60x84 ¹/₁₆. Папір офсетний.
Друк ризографічний. Гарнітура Times New Roman. Ум. друк. арк.– 1,16.
Наклад 100 прим. Зам. № 2/03-2012

Видавець і виготівник
Харківський університет Повітряних Сил
61023 Харків-23, вул. Сумська, 77/79
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
ДК № 2535 від 22.06.2006

