

П.О. НЕКРАСОВ, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПІ»

РОЗРОБКА РЕЦЕПТУР МАРГАРИНІВ ФУНКЦІОНАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ

У роботі методом симплекс-центроїдних планів розроблено рецептури функціональних маргаринів, що мають мінімальний вміст транс-ізомерів. Доведено адекватність отриманих моделей експериментальним даним.

В работе методом симплекс-центроидных планов разработаны рецептуры функциональных маргаринов, которые имеют минимальное содержание транс-изомеров. Подтверждена адекватность полученных моделей экспериментальным данным.

In presented work using the method of simplex-centroid design the formulations of functional margarines which have minimal trans-isomers content were developed. The adequacy of models obtained to experimental data was proved.

Маргарин відноситься до групи продуктів стабільного купівельного попиту протягом уже багатьох років, при цьому сфери його застосування останнім часом помітно розширилися, що стимулює виробників до пошуку нових смакових і функціональних якостей цього продукту.

Однак, маргарини, що випускаються за традиційними рецептурами вітчизняною олійно-жировою промисловістю, у своєму складі мають до 17 % транс-ізомерів від суми жирних кислот, що обумовлене присутністю в числі інгредієнтів частково гідрованих саломасів [1].

Транс-ізомери жирних кислот збільшують ступінь ризику виникнення серцево-судинних захворювань, блокують дію ліпопротеїдів високої щільності, що ініціює відкладання холестеринових бляшок на стінках кровоносних судин людини та провокує розвиток атеросклерозу. Крім цього, вони негативно впливають на зміну структури фосфоліпідів клітинних мембран [2].

Вміст твердої фази в маргаринах при різних температурах є одним з найважливіших способів оцінки їх консистенції.

Цей показник для жирової основи м'яких маргаринів при 10 °С повинен бути 21–30 %, при 20 °С – 15 – 21 %, а при 25 °С – не нижче 7 % [3, 4].

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, легкоплавкість жиру характеризується повнотою плавлення його в роті; отже, температура повного розплавлення жиру повинна бути в межах до 35 – 36 °С. Жири, що не розплавляються при зазначених температурах, як правило, залишають у роті «салистий» присмак.

Раніше проведені нами дослідження показали, що маргарини, збагачені діацилгліцеридами (ДАГ), проявляють гіпохолестеринемічні, гіпотриацилгліцериномічні, антиатерогенні та антиоксидантні властивості.

Внаслідок цього вказані системи можна використовувати як харчові продукти функціонального та лікувально-профілактичного призначення для зменшення ризику виникнення захворювань, пов'язаних з порушенням ліпідного обміну [5].

Метою досліджень була розробка рецептур нових видів збагачених діацилгліцеридами маргаринів, які мають мінімальний вміст транс-ізомерів при збереженні консистенції, властивій традиційним видам м'яких маргаринів.

Вказана задача вирішувалася шляхом математичного моделювання методом симплекс-центроїдних планів.

Вказаний метод є найбільш пристосованими для опису факторного простору властивостей жирових сумішей та забезпечує рівномірне розташування експериментальних точок за $(q-1)$ -мірним симплексом, де q – кількість компонентів [6].

Плани містять точку в центрі симплекса та центроїди всіх симплексів нижчої розмірності, які його складують.

У розроблюваних рецептурах маргаринів використовували наступні жирові інгредієнти: соняшникову та пальмову олії, на 80 % збагачені діацилгліцеридами, 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 (1):

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

де \hat{y} – функція відклику; x_1 – вміст соняшникової олії, збагаченої діацилгліцеридами; x_2 – вміст пальмової олії, збагаченої діацилгліцеридами; x_3 – вміст структуроутворювача (повністю гідрованого жиру або пальмового стеарину); β_i , β_{ij} , β_{123} – коефіцієнти поліному.

У якості функції відклику (\hat{y}) використовувався вміст твердої фази в жирових основах маргаринів при різних температурах (t) – $BT\Phi_t$.

Аналіз вмісту твердої фази у зразках здійснювався методом імпульсного ядерного магнітного резонансу (ЯМР).

Вказаний метод заснован на вимірюванні загасання сигналів магнітної індукції від протонів твердого і рідкого жиру за допомогою імпульсного ядерного магнітного резонансу з автоматичним обчислюванням і індукуванням значення вмісту твердого жиру.

Для досліджень використовувався імпульсний ЯМР спектрометр Minires mq 40 (виробник – фірма Bruker, Німеччина), що мав робочу частоту 40 МГц. Аналізи зразків здійснювались у відповідності з ISO 8292:2008.

Вимірювання вмісту твердої фази у досліджуваних зразках здійснювалось у трьох паралелях при температурах 5 °С, 10 °С, 15 °С, 20 °С, 25 °С, 30 °С, 35 °С та 40 °С.

Матриці планування та експериментальні значення функцій відклику представлено в табл. 1 та 2.

Обробку та аналіз експериментальних даних (табл. 1 та 2) було виконано за допомогою пакета Design-Expert 8 (Stat-Easy Inc., Minneapolis, USA). У результаті отримано системи нелінійних рівнянь (2), що описують факторний простір вмісту твердої фази при досліджуваних температурах для трьохкомпонентних сумішей жирових основ маргаринів.

У випадку використання як структуроутворювача повністю гідрованого жиру коефіцієнти поліномів вказані без дужок, а пальмового стеарину – у фігурних дужках.

Адекватність отриманих моделей (2) перевірялась методом дисперсійного аналізу, результати якого представлено в табл. 3.

Дані табл. 3 дозволяють зробити висновок, що моделі адекватно описують факторний простір експерименту.

В графічному вигляді моделі залежності вмісту твердої фази у жирових основах маргаринів від компонентного складу при найбільш характерних температурах застосування представлено на рис. 1 та 2.

Таблиця 1

Матриця планування та функція відклику при використанні як структуроутворювача повністю гідрованого жиру

Соняшникова олія, збагачена ДАГ	Пальмова олія, збагачена ДАГ	Повністю гідрований жир	Вміст твердої фази при різних температурах							
			5 °С	10 °С	15 °С	20 °С	25 °С	30 °С	35 °С	40 °С
x_1	x_2	x_3	$BT\Phi_5$	$BT\Phi_{10}$	$BT\Phi_{15}$	$BT\Phi_{20}$	$BT\Phi_{25}$	$BT\Phi_{30}$	$BT\Phi_{35}$	$BT\Phi_{40}$
1,000	0,000	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,000	1,000	0,000	47,10	39,20	35,20	28,60	22,30	12,60	7,60	5,34
0,000	0,000	1,000	96,50	96,20	96,00	95,90	95,90	95,60	95,30	95,00
0,900	0,100	0,000	4,00	2,20	1,60	1,20	0,75	0,40	0,00	0,00
0,900	0,000	0,100	9,80	8,50	7,10	6,50	2,08	1,60	0,45	0,10
0,000	0,500	0,500	83,50	79,90	75,30	72,20	67,00	64,70	61,50	56,80
0,450	0,000	0,550	53,36	52,68	47,90	45,17	37,12	29,50	26,67	24,03
0,450	0,550	0,000	21,20	17,00	14,90	11,90	8,10	3,10	1,50	0,00
0,900	0,050	0,050	5,70	4,00	3,45	2,95	1,63	0,22	0,00	0,00
0,450	0,275	0,275	42,80	38,60	35,47	32,80	23,95	22,86	19,10	15,85
0,333	0,333	0,333	44,45	41,80	40,60	38,50	30,40	25,06	23,40	21,30
0,667	0,167	0,167	28,80	26,14	24,30	22,40	20,65	13,40	11,03	9,00
0,500	0,000	0,500	49,10	47,65	44,10	40,20	33,83	27,00	25,20	22,26
0,167	0,667	0,167	39,90	34,50	33,40	31,50	25,10	21,50	17,50	13,20
0,500	0,500	0,000	17,40	13,60	11,45	9,60	7,20	4,06	0,00	0,00
0,167	0,167	0,667	71,40	70,50	67,20	65,60	60,40	54,80	50,10	48,50

Аналіз даних, наведених на рис. 1 і 2, показує, що ізолінії функції відклику у випадку використання в якості структуроутворювача повністю гідрованого жиру мають більший кут нахилу в порівнянні з аналогічним показником для сумішей з пальмовим стеарином. Тобто перший структуроутворювач справляє більш сильний вплив на результуючі значення вмісту твердої фази в сумішах за рахунок того, що його жировий склад, на відміну від пальмового стеарину, практично повністю представлений тринасиченими триацилгліцеридами.

Матриця планування та функція відклику при використанні як структуроутворювача пальмового стеарину

Соняшникова олія, збагачена ДАГ	Пальмова олія, збагачена ДАГ	Повністю гідрований жир	Вміст твердої фази при різних температурах							
			5 °С	10 °С	15 °С	20 °С	25 °С	30 °С	35 °С	40 °С
x_1	x_2	x_3	$BT\Phi_5$	$BT\Phi_{10}$	$BT\Phi_{15}$	$BT\Phi_{20}$	$BT\Phi_{25}$	$BT\Phi_{30}$	$BT\Phi_{35}$	$BT\Phi_{40}$
1,000	0,000	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,000	1,000	0,000	47,10	39,20	35,20	28,60	22,30	12,60	7,60	5,34
0,000	0,000	1,000	80,14	77,72	76,48	71,45	61,53	49,86	39,88	32,65
0,900	0,100	0,000	4,00	2,20	1,60	1,20	0,75	0,40	0,00	0,00
0,900	0,000	0,100	5,57	5,16	4,10	2,88	1,95	1,10	0,20	0,00
0,000	0,500	0,500	51,70	50,75	49,15	46,50	38,25	29,30	21,32	13,71
0,450	0,000	0,550	43,40	40,40	37,51	32,82	27,20	22,67	18,24	14,05
0,450	0,550	0,000	21,20	17,00	14,90	11,90	8,10	3,10	1,50	0,00
0,900	0,050	0,050	3,05	1,80	0,83	0,72	0,40	0,16	0,00	0,00
0,450	0,275	0,275	22,75	21,42	23,00	20,20	15,90	12,30	8,21	4,90
0,333	0,333	0,333	31,50	31,30	29,44	26,60	21,20	16,70	11,30	6,90
0,667	0,167	0,167	12,65	12,62	11,88	11,10	8,87	6,36	4,61	2,96
0,500	0,000	0,500	37,65	35,40	31,80	27,35	22,75	18,80	15,00	11,66
0,167	0,667	0,167	31,80	28,20	26,46	24,90	20,27	14,25	9,57	4,40
0,500	0,500	0,000	17,40	13,60	11,45	9,60	7,20	4,06	0,00	0,00
0,167	0,167	0,667	56,70	53,20	51,60	45,40	37,20	29,75	21,96	16,90

Для визначення оптимальної області рецептур, що забезпечують високі споживчі властивості маргаринів за критеріями, зазначеним в [3, 4], було виконано програмне накладання змодельованих факторних просторів в інтервалі температур 5 – 40 °С.

Результати проведеної роботи представлені на рис. 3. Порівняння областей раціональних рецептур, зображених на рис. 3, дозволяє зробити висновок, що використання в якості структуроутворювача повністю гідрованого жиру дозволяє вводити до складу маргаринів більшу кількість рідкої рослинної олії – основного постачальника корисних для здоров'я людини поліненасичених жирних кислот [7]. Апробація отриманих областей рецептур і розроблених математичних моделей (2) була виконана з використанням у якості еталона м'якого маргарину, що промислово випускається.

$$\begin{aligned}
BT\Phi_5 &= -0,97\{-0,81\} \cdot x_1 + 44,87\{46,21\} \cdot x_2 + 95,69\{81,54\} \cdot x_3 - \\
&- 18,01\{-20,25\} \cdot x_1 \cdot x_2 + 4,95\{-7,58\} \cdot x_1 \cdot x_3 + 38,94\{-46,76\} \cdot x_2 \cdot x_3 - \\
&- 77,72\{-112,23\} \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \\
BT\Phi_{10} &= -0,06\{-1,04\} \cdot x_1 + 37,01\{38,40\} \cdot x_2 + 95,73\{78,46\} \cdot x_3 - \\
&- 16,65\{-19,35\} \cdot x_1 \cdot x_2 + 2,08\{-11,42\} \cdot x_1 \cdot x_3 + 41,53\{-31,21\} \cdot x_2 \cdot x_3 - \\
&- 94,80\{-77,16\} \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \\
BT\Phi_{15} &= -0,07\{-1,17\} \cdot x_1 + 33,55\{34,39\} \cdot x_2 + 95,24\{77,10\} \cdot x_3 - \\
&- 17,37\{-18,93\} \cdot x_1 \cdot x_2 - 14,43\{-21,19\} \cdot x_1 \cdot x_3 + 32,53\{-28,09\} \cdot x_2 \cdot x_3 - \\
&- 33,67\{-16,25\} \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \\
BT\Phi_{20} &= -0,18\{-0,95\} \cdot x_1 + 27,38\{28,30\} \cdot x_2 + 95,13\{71,35\} \cdot x_3 - \\
&- 14,01\{-14,74\} \cdot x_1 \cdot x_2 - 27,84\{-28,77\} \cdot x_1 \cdot x_3 + 34,66\{-15,72\} \cdot x_2 \cdot x_3 - \\
&- 9,69\{-12,90\} \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \\
BT\Phi_{25} &= -0,08\{-0,77\} \cdot x_1 + 20,88\{22,24\} \cdot x_2 + 95,23\{61,20\} \cdot x_3 - \\
&- 11,28\{-14,06\} \cdot x_1 \cdot x_2 - 56,64\{-28,58\} \cdot x_1 \cdot x_3 + 26,62\{-16,00\} \cdot x_2 \cdot x_3 - \\
&- 54,01\{-9,80\} \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \\
BT\Phi_{30} &= -0,51\{-0,79\} \cdot x_1 + 11,81\{12,68\} \cdot x_2 + 94,29\{49,55\} \cdot x_3 - \\
&- 9,27\{-9,94\} \cdot x_1 \cdot x_2 - 85,38\{-21,58\} \cdot x_1 \cdot x_3 + 37,29\{-8,54\} \cdot x_2 \cdot x_3 - \\
&- 34,51\{-1,77\} \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \\
BT\Phi_{35} &= -0,60\{-0,69\} \cdot x_1 + 7,01\{7,87\} \cdot x_2 + 93,47\{39,44\} \cdot x_3 - \\
&- 10,28\{-10,71\} \cdot x_1 \cdot x_2 - 94,36\{-17,19\} \cdot x_1 \cdot x_3 + 34,42\{-10,66\} \cdot x_2 \cdot x_3 - \\
&- 37,16\{-6,40\} \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \\
BT\Phi_{40} &= -0,90\{-0,40\} \cdot x_1 + 4,38\{5,20\} \cdot x_2 + 93,56\{32,55\} \cdot x_3 - \\
&- 9,39\{-9,42\} \cdot x_1 \cdot x_2 - 105,52\{-17,30\} \cdot x_1 \cdot x_3 + 21,27\{-21,93\} \cdot x_2 \cdot x_3 - \\
&- 27,18\{-9,75\} \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3
\end{aligned} \tag{2}$$

Дисперсійний аналіз моделей

Структуруювач	Показники	Значення показників для моделей залежності ВТФ від вмісту компонентів при різних температурах							
		5 °C	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C
Повністю гідрований жир	Сума квадратів, SS	11066	10825	10695	10723	10812	10967	10828	10530
	Середнє значення квадрата, MS	1844,4	1804,2	1782,6	1787,2	1802,0	1827,9	1804,6	1754,9
	F-критерій	295,2	215,7	210,6	247,8	175,0	191,6	169,3	208,8
	Коефіцієнт кореляції, R	0,9949	0,9931	0,9929	0,9940	0,9915	0,9922	0,9912	0,9930
	Коефіцієнт детермінації, R^2	0,9898	0,9862	0,9859	0,9880	0,9831	0,9845	0,9825	0,9860
Пальмовий стеарин	Сума квадратів, SS	7672,9	7188,5	6901,8	5909,3	4295,7	2883,5	1853,4	1192,1
	Середнє значення квадрата, MS	1278,8	1198,1	1150,3	984,9	715,9	480,6	308,9	198,7
	F-критерій	298,3	404,3	486,9	868,3	787,1	454,1	239,4	409,8
	Коефіцієнт кореляції, R	0,9950	0,9963	0,9959	0,9983	0,9981	0,9967	0,9938	0,9963
	Коефіцієнт детермінації, R^2	0,9900	0,9926	0,9918	0,9966	0,9962	0,9934	0,9876	0,9926

При цьому в якості цільових значень функцій відклику було обрано вміст твердої фази в жировій основі вказаного маргарину при температурах 5 – 40 °C.

Чисельна оптимізація в середовищі Design-Expert 8 дозволила визначити склад жирових фаз функціональних маргаринів, що мають максимально наближену до еталона консистенцію. Зокрема, у випадку використання різних структуруювачей знайдені рецептури мали наступний склад:

1) соняшникова олія, збагачена ДАГ, – 70 %, пальмова олія, збагачена ДАГ, – 12 %, повністю гідрований жир – 18 %;

2) соняшникова олія, збагачена ДАГ, – 58 %, пальмова олія, збагачена ДАГ, – 14 %, пальмовий стеарин – 28 %.

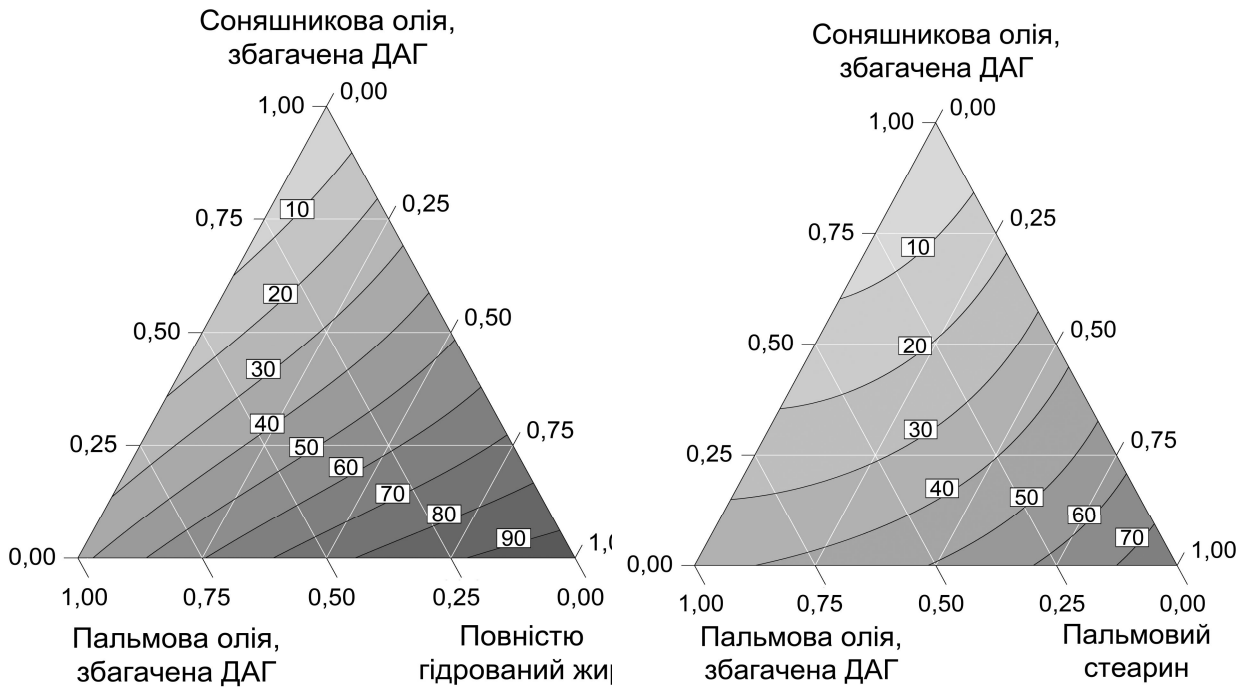


Рис. 1. Тернарні графіки залежності вмісту твердої фази (%) у жирових основах маргаринів при температурі холодильника (10 °С) від співвідношення компонентів

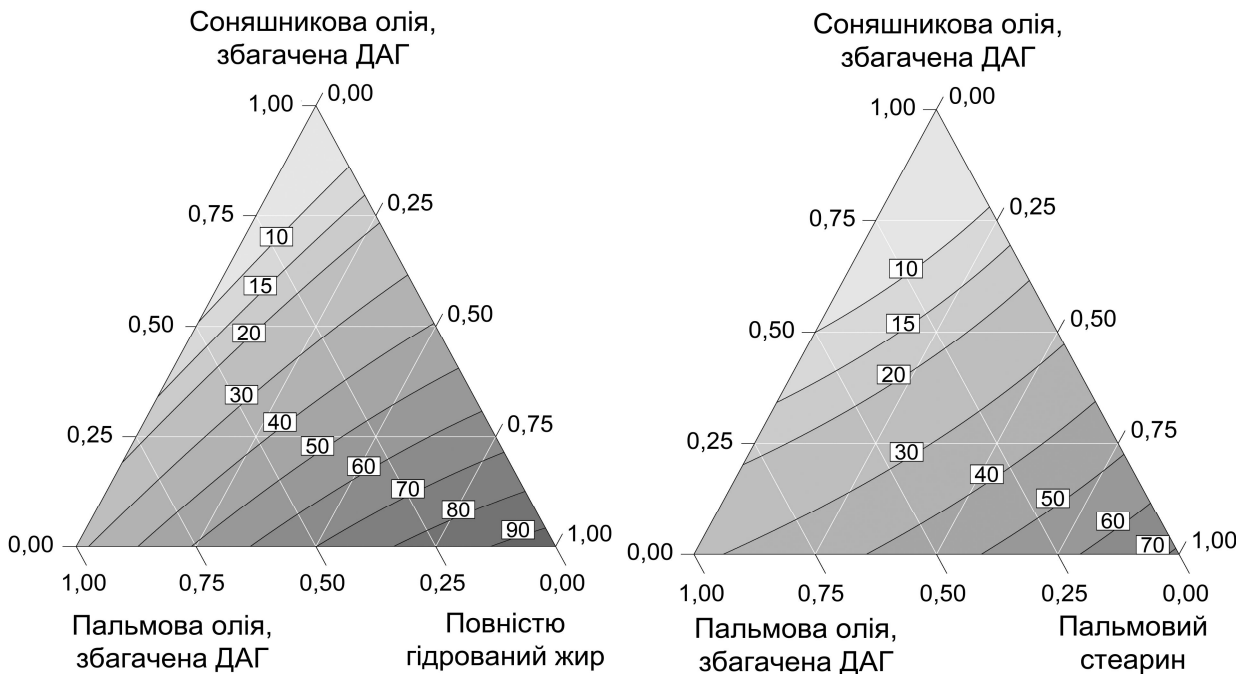


Рис. 2. Тернарні графіки залежності вмісту твердої фази (%) у жирових основах маргаринів при кімнатній температурі (20 °С) від співвідношення компонентів

На рис. 4 представлені визначені експериментально чисельні значення

вмісту твердої фази в жирових основах маргаринів, отриманих за вказаними рецептурами.

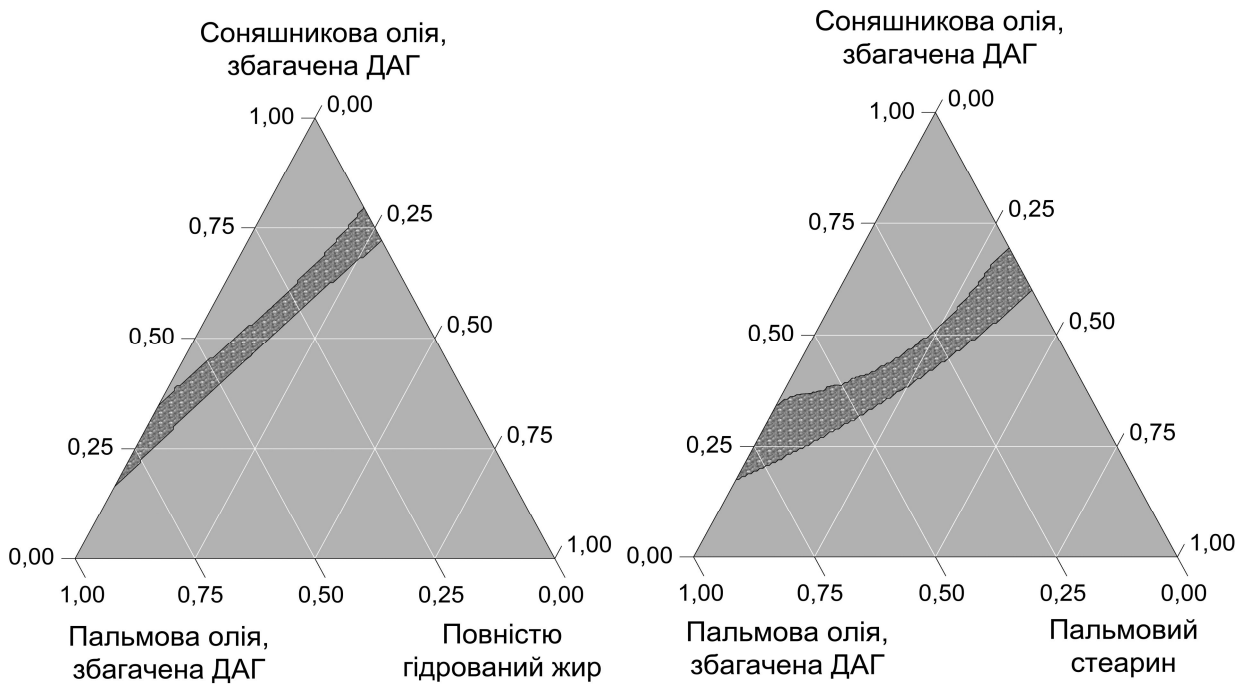


Рис. 3. Области раціональних рецептур маргаринів функціонального призначення

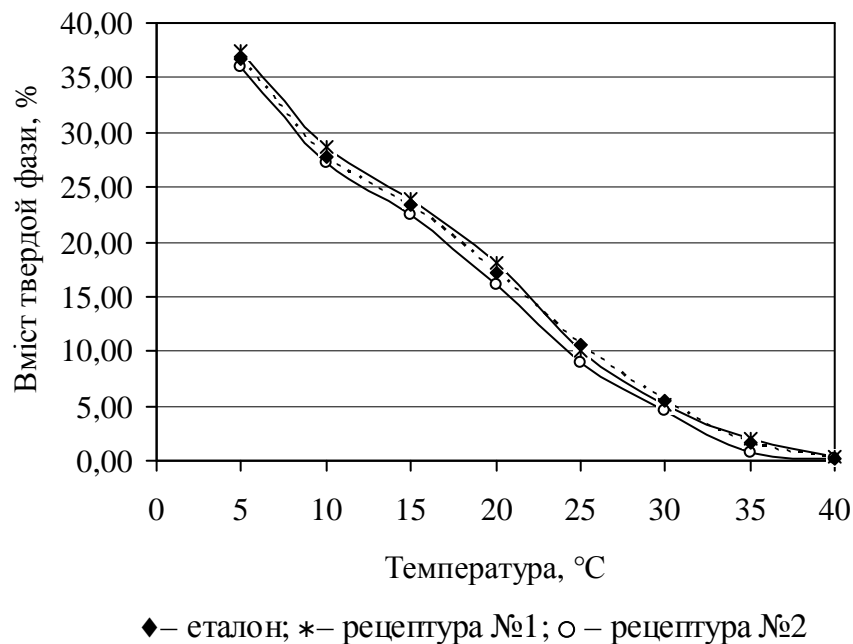


Рис. 4. Залежність вмісту твердої фази жирових основ функціональних маргаринів від температури

Як можна спостерігати (рис. 4), змодельовані рецептури адекватні еталону за чисельними значеннями вмісту твердої фази при досліджуваних температурах.

Таким чином, методом математичного моделювання розроблено рецептури нових видів функціональних маргаринів, що мають мінімальний вміст транс-ізомерів з одночасним збереженням консистенції, притаманної традиційним м'яким маргаринам, що випускаються вітчизняною промисловістю.

Список літератури: 1. Кулакова С.Н. Транс-изомеры жирных кислот в пищевых продуктах / С.Н. Кулакова., Е.В. Викторова, М.М. Левачев // *Масла и жиры*. – 2008. – № 3. – С. 11 – 14. 2. Dijkstra A.J. Trans fatty acids / A.J. Dijkstra, R. J. Hamilton, W. Hamm. – Blackwell Publishing Ltd, Oxford, UK, 2008. – 256 p. 3. О'Брайен Р. Жиры и масла. Производство, состава и свойства, применение / Р. О'Брайен; пер. с англ. В. Д. Широкова, Д. А. Бабейкиной, Н.С. Селивановой, Н.В. Магды. – [2-е изд.]. – С-Пб.: Профессия, 2007. – 752 с. 4. Паронян В.Х. Технология жиров и жирозаменителей / В.Х. Паронян. – М.: ДеЛи принт, 2006. – 760 с. 5. Некрасов П.О. Дослідження фізіологічних властивостей жирових емульсійних систем, збагачених діацилгліцеридами / П.О. Некрасов, Т.В. Горбач, О.В. Подлісна // *Вопросы химии и химической технологии*. – Днепропетровск: УГХТУ, 2010. – № 4. – С. 75 – 83. 6. Box G.E.P. Response surfaces, mixtures, and ridge analyses / G.E.P. Box, N.R. Draper. – [2-nd ed.]. – John Wiley & Sons, USA, 2007. – 857 p. 7. Chow C.K. Fatty acids in foods and their health implications / Ching K. Chow. – [3rd ed.]. – CRC Press, Taylor & Francis Group, New York, 2008. – 1281 p.

Надійшла до редколегії 15.06.10