

дів, що важко гідролізуються, практично не змінюється, і вміст клітковини не зменшується та становить близько 15 %.

Встановлено, що оптимальними параметрами обробки грибною сировини є бланшування у воді протягом 5 хв при температурі не більше 90 °С.

Таким чином, попередня обробка грибною сировини при виробництві комбінованих м'ясо-рослинних продуктів робить істотний вплив на фізико-хімічні показники готового продукту.

Бланшування грибів призводить до зниження вмісту білків, вуглеводів, достатньо великих втрат вітаміну С в готовому продукті. Але в той самий час дозволяє інактивувати ферменти, значно понизити мікробіологічну забрудненість, підвищити еластичність напівфабрикату, що дозволяє добитися тоншого подрібнення грибною сировини і виключає можливість появи в паштетній масі включень у вигляді шматочків грибів. Тому теплова обробка грибною сировини доцільна при використанні грамотно розробленого режиму, що дозволяє максимально понизити втрати макро- і мікронутрієнтів і отримати продукт з високою біологічною і харчовою цінністю, з відмінними смаком, ароматом і консистенцією.

Література

1. Смоляр В.І. Фізіологія та гігієна харчування/ В.І. Смоляр. – К.: Здоров'я, 2000. – 336 с.
2. Павлоцкая Л.Ф. Пищевая, биологическая ценность и безопасность сырья и продуктов его переработки: Учебник/ Л.Ф. Павлоцкая, Н.В. Дуденко, В.В. Евлаш. – Фирма «ИНОКОС», 2007. – 287с.
3. Беркетова Л.В. Содержание витаминов С, Е, В₆, бета-каротина и пищевых волокон в грибах/ Л.В. Беркетова// Вопросы питания.– 2004 – N5 – С.14 –18.

УДК 665:664.3

КІНЕТИКА КРИСТАЛІЗАЦІЇ ЖИРІВ, ЗБАГАЧЕНИХ ДІАЦИЛГЛІЦЕРИНАМИ

Некрасов П.О., канд. техн. наук, доцент, Таратун Я.М., аспірантка, Плехотна Ю.М., аспірантка,
Подлісна О.В., аспірантка
Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків

Методом імпульсного ЯМР досліджено кінетику процесу кристалізації жирів, збагачених діацилгліцеринами. Комп'ютерна обробка отриманих експериментальних даних методом дисперсійного та регресійного аналізу дозволила створити аналітичне рівняння, що дає можливість визначити вміст твердої фази в жирах при різних температурах та концентраціях діацилгліцеринів в заданий час. Отримана модель адекватно описує факторний простір експерименту.

The crystallization kinetics of fats enriched with diacylglycerols was investigated by means of pulsed NMR. The electronic processing of experimental data obtained with the method of ANOVA and regression analysis made it possible to develop analytical equation able to determine solid fat content in fats which depends on temperature, diacylglycerols concentration and time. The model elaborated has the adequate valuation of experiment factor space.

Ключові слова: діацилгліцерини, час індукції, функціональні жирові продукти, ферментативна етерифікація, молекулярна дистиляція.

Харчова індустрія усього світу намагається створити нові функціональні продукти третього тисячоліття, які стали б важливим фактором у боротьбі з різноманітними захворюваннями, серед яких найпоширенішими є проблеми пов'язані з надлишковою вагою, серцево-судинні хвороби, діабет. Однією з головних причин, що викликають зазначені захворювання, вважається підвищена частка жирів у раціоні харчування населення. Через те, що жири посилюють смакову привабливість їжі, важко дотримуватися раціону з низьким вмістом жиру протягом тривалого часу.

Комплексним підходом, що не впливає негативно на органолептичні характеристики, є розробка харчових систем на основі жирів, збагачених діацилгліцеринами (ДАГ), які за смаковими якостями не відрізняються від традиційних [1]. Метаболічний процес біохімічного розпаду діацилгліцеринів в організмі людини відрізняється за механізмом, який елімінує стадію ресинтезу жиру за рахунок утворення 1-моноацилгліцеринів (МАГ), що не можуть виступати у якості субстрату для утворення триацилгліцеринів (ТАГ) [2]. В результаті, у крові зменшується концентрація жирозбагачених часточок, а утворені жирні кислоти використовуються кишечником як джерело енергії без ресинтезу в нейтральний жир. Крім

того, результати експериментів показали, що жири, збагачені ДАГ, не впливають на абсорбцію жиророзчинних вітамінів, таких як А, D, Е, або К, що є важливим фактором для повноцінного функціонування та життєдіяльності організму людини [3].

Біологічна роль ДАГ полягає у зменшенні транспортування неетерифікованих жирних кислот через печінкову та воротну вену і концентрації ліпідів в артеріальній плазмі після прийому їжі [3]. Встановлено, що повсякденне споживання людиною вказаних сполук зменшує накопичення жиру в організмі за рахунок збереження чутливості до інсуліну та толерантності до глюкози. Прискорення окиснення жиру у скелетних м'язах одночасно з пригніченням гліюконеогенезу є молекулярними перетвореннями, що лежать в основі сприятливого впливу ДАГ [4].

Таким чином, значна біологічна та фізіологічна роль діацилгліцеринів для організму людини обумовлює високу ефективність їх використання в сучасних технологіях продуктів харчування функціонально-та лікувально-профілактичного призначення.

Структурні властивості жирів впливають на консистенцію харчових продуктів, забезпечуючи аерування, здатність до збивання та намазування, утримання та бар'єрні властивості стосовно вологи й інші характеристики.

Консистенція та пластичність жирових продуктів визначаються особливостями перебігу процесів кристалізації, зокрема співвідношенням твердої і рідкої фаз [5]. Процеси фазових перетворень в жирах відіграють важливу роль на різних стадіях виробництва харчових продуктів. Вони включають процеси змінення агрегатного стану, кристалізацію з утворенням твердих розчинів, а також поліморфні перетворення. Вміст кристалів, що утворюються, визначає текстурні та структурно-механічні властивості систем на жировій основі. Кристалізація – процес переходу зі стану ближнього порядку у стан дальнього порядку, тобто процес утворення нової фази. Кристалічний стан характеризується наявністю тривимірного дальнього порядку у розміщенні атомів чи молекул, який дотримується на відстанях, що перевищують розміри молекул у сотні і тисячі разів. Швидкість формування зародків кристалів жиру і їхнього росту є важливим технологічним параметром у процесі виробництва та при визначенні оптимальних режимів зберігання продуктів харчування. Кінетика кристалізації жирів, що залежить від їхнього складу та умов процесу, важлива для контролю над технологічними операціями при виробництві харчових продуктів із заданими характеристиками.

У теперішній час бракує інформації щодо впливу діацилгліцеринів на кінетику кристалізації жирів, а існуючі зарубіжні джерела мають суто теоретичний і декларативний характер, який не має прикладного значення для створення жирових систем функціонального призначення [6].

Тому метою проведеної роботи було дослідження кінетики кристалізації жирів, збагачених діацилгліцеринами, що дозволить визначити раціональні технологічні параметри виробництва харчових продуктів функціонального призначення.

Для отримання жиру, збагаченого ДАГ, було застосовано метод ферментативної етерифікації. Як вихідну сировину було використано жирні кислоти пальмової олії. Каталіз реакції здійснювався за допомогою ферментативного препарату Lipozyme RM IM («Novozymes», Данія). Lipozyme RM IM являє собою іммобілізований препарат продовольчого класу мікробної 1,3-специфічної ліпази (ЄС 3.1.1.3) з *Rhizomucor miehei*, отриманій за допомогою глибинного бродіння генетично модифікованого мікроорганізму *Aspergillus oryzae*. Як носій, що використано для іммобілізації, застосовано макропористу аніонообмінну смолу. Процес етерифікації проводився при постійному перемішуванні зі швидкістю 400 об/хв. під вакуумом (залишковий тиск 2 мм. рт. ст.) при температурі 50 °С. Співвідношення гліцерин : жирні кислоти пальмової олії дорівнювало 1 моль : 2 моль, кількість біокаталізатора – 10 % мас. по відношенню до маси реакційної суміші. Після закінчення реакції суміш декантували і ферментний препарат відокремлювали шляхом центрифугування. Гліцерин, жирні кислоти і моноацилгліцерини відділяли від цільового продукту шляхом молекулярної дистиляції на спеціально створеній оригінальній установці.

Ацилгліцериновий склад в отриманій пальмовій олії, збагаченої ДАГ, було визначено у відповідності із AOCS Official Method Cd 11b-91 [7]. Використовувався хроматограф Clarus 500 Gas Chromatography (Perkin-Elmer), оснащений полум'яно-іонізаційним детектором (ПД). Колонка Restek Rtx-65TG, капілярна; її геометричні параметри: довжина 30 м, 0,25 мм внутрішній діаметр, 0,2 мкм товщина нерухомої фази. Стационарна фаза Crossbond 35 % діметил – 65 % діфенілполісілоксан. Температурна програма 80 °С (0 хв.), 10 °С/хв. до 320 °С (0 хв.), 5 °С/хв. до 360 °С (15 хв.) Температура інжектора – 320 °С, температура детектора – 370 °С. Газ-носієй — гелій. Швидкість газу-носія 3 см³/хв. Спліт 1 : 50. Витрата повітря для ПД — 450 см³/хв., витрата водню для ПД — 45 см³/хв. Обсяг проби, що вводився, — 0,5 мкл.

Було встановлено, що отриманий жир містив 81 % мас. діацилгліцеринів.

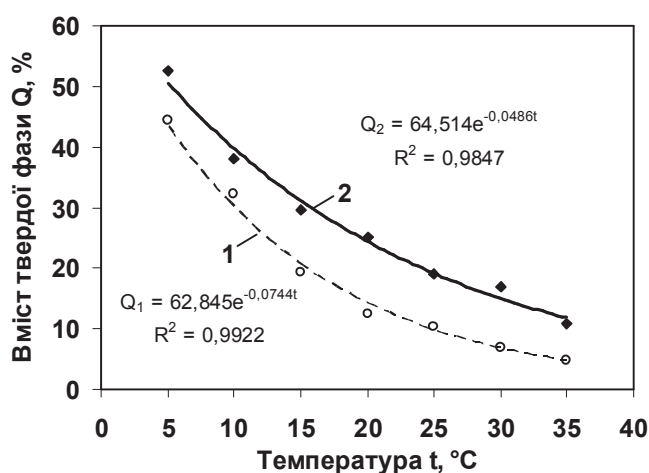
Перед початком основного етапу досліджень було вироблено по три паралельних зразка пальмової олії і цієї ж олії, на 81 % мас. збагаченої діацилгліцеринами. Після повного розплавлення проби витримували протягом 24 годин в ізотермічних умовах при заданих температурах. Температурний режим ва-

ріювався в межах від 5 °С до 35 °С. Після темперування було здійснено аналіз вмісту твердої фази (Q , %) в зразках методом імпульсного ЯМР. Для дослідження було використано імпульсний ЯМР спектрометр Minispec mq40 (виробник — фірма Bruker, Німеччина), що мав робочу частоту 40 МГц. Отримані дані (середні значення паралельних вимірювань) представлено в графічному виді на рис. 1.

Аналіз отриманих результатів свідчить, що в пальмовій олії, збагаченій ДАГ, вміст твердої фази більший при всіх досліджених температурах у порівнянні з вихідною олією. Це свідчить про те, що діацилгліцерини суттєво впливають на пластичність та структурно-механічні властивості жирових систем, до складу яких вони входять. Вказане явище пояснюється напевно тим, що діацилгліцерини, які мають підвищену температуру плавлення, є додатковими центрами утворення зародків кристалів і за рахунок більшої полярності сприяють підвищенню кількості кристалічної фази.

У зв'язку із цим кінетика кристалізації жирів, збагачених діацилгліцеринами, має свої особливості, і рівняння Авраамі, у тому числі модифіковане, а також Гомпертца, Фуберта та інших [8] не повною мірою описують цей процес, оскільки вказані моделі як параметри не входять значення температури кристалізації та компонентний склад.

Для проведення подальших досліджень на основі синтезованого продукту та пальмової олії було вготовлено модельні суміші, що містили від 10 % до 80 % мас. діацилгліцеринів. Вивчалась кінетика кристалізації вказаних жирових систем в діапазоні температур від 5 °С до 35 °С.



1 — пальмова олія; 2 — пальмова олія, збагачена ДАГ

Рис. 1 – Залежність вмісту твердої фази від температури

Порядок дій при дослідженнях був наступний. Зразки термостатували протягом 1 години при температурі 80 °С для їх повного розплавлення та стирання ефекту «кристалічної пам'яті». Три паралельних зразка кожної досліджуваної системи поміщались в термостатуєму баню з заданою температурою та через визначені проміжки часу вони аналізувались на вміст твердої фази методом імпульсного ЯМР на описаному вище приладі.

Обробка отриманих експериментальних даних методом дисперсійного та регресійного аналізу за допомогою пакета Statistica 8.0.550 (StatSoft, Inc.) з урахуванням попередніх досліджень в області вивчення кристалізації жирів [9] дозволила зробити висновок, що аналітичне рівняння, що описує кінетику кристалізації жирів, збагачених ДАГ, можливо встановити при знаходженні трьох основних параметрів процесу. Це константа швидкості кристалізації (k), час індукції (τ_{ind}) і максимальна кількість твердої фази (Q_{max}), що є функціями температури (t , °С) і вмісту діацилгліцеринів у системі (f , %). Після проведення додаткових досліджень, спрямованих на визначення зазначених параметрів, було встановлено, що константа швидкості кристалізації та час індукції мають експонентну залежність від зазначених змінних і визначаються відповідно узагальненими рівняннями (1–2):

$$k = a \cdot e^{b \cdot f - p \cdot t} \quad (1)$$

$$\tau_{ind} = e^{m \cdot t - n \cdot f + c} \quad (2)$$

максимальна кількість твердої фази – логарифмічна залежність і визначається узагальненим виразом (3):

$$Q_{max} = w \cdot \ln(f) - v \cdot \ln(t) + s \quad (3)$$

Зазначені залежності для досліджених систем у графічному та аналітичному вигляді представлені на рис. 2-4.

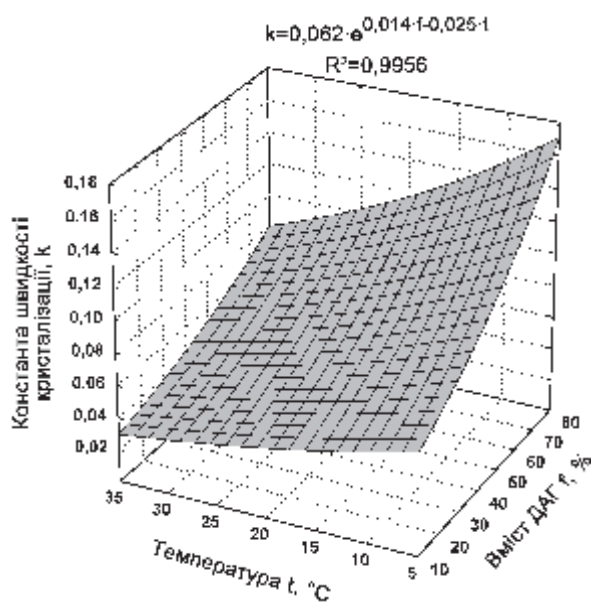


Рис. 2 – Залежність константи швидкості кристалізації від температури та вмісту ДАГ

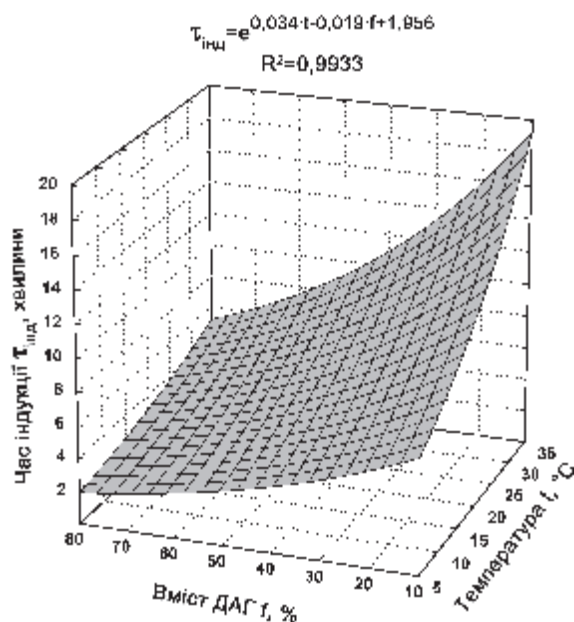


Рис. 3 – Залежність часу індукції від температури та вмісту ДАГ

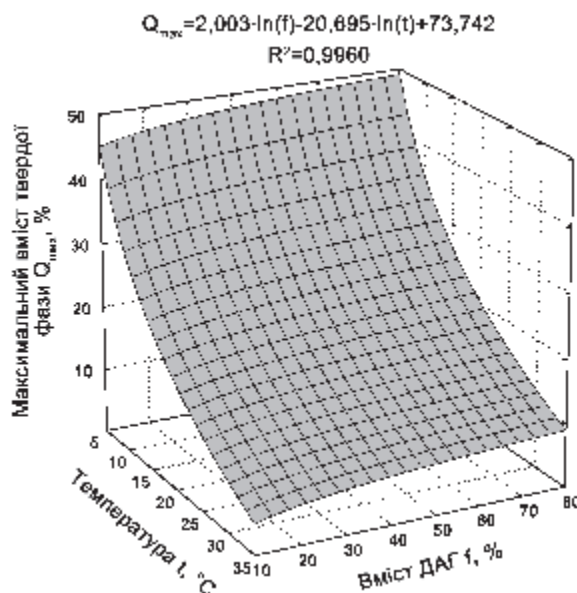


Рис. 4 – Залежність максимального вмісту твердої фази від температури та концентрації ДАГ

Взаємозв'язок між установленими параметрами було визначено на основі загальних закономірностей процесів кристалізації ліпідів [10].

У результаті пропонується аналітичне рівняння, що описує кінетику кристалізації жирів, збагачених діацилгліцеридами:

$$Q = (w \cdot \ln(f) - v \cdot \ln(t) + s) \cdot (1 - e^{-a \cdot f - p \cdot t} \cdot (\tau \cdot e^{m \cdot t - n \cdot f + c})) \quad (4)$$

Чисельні значення констант, наведених у рівнянні (4), представлені в таблиці 1

Таблиця 1 – 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 рисунках 5 та 6 наведено кінетику кристалізації пальмової олії, збагаченої діацилгліцеридами, що була отримана експериментальним шляхом і теоретично розрахована за рівнянням (4). Спочатку варіювали температуру при фіксованому вмісті ДАГ в кількості 80% мас., далі – при температурі 20 °С варіювали вміст ДАГ від 20 % мас. до 80 % мас.

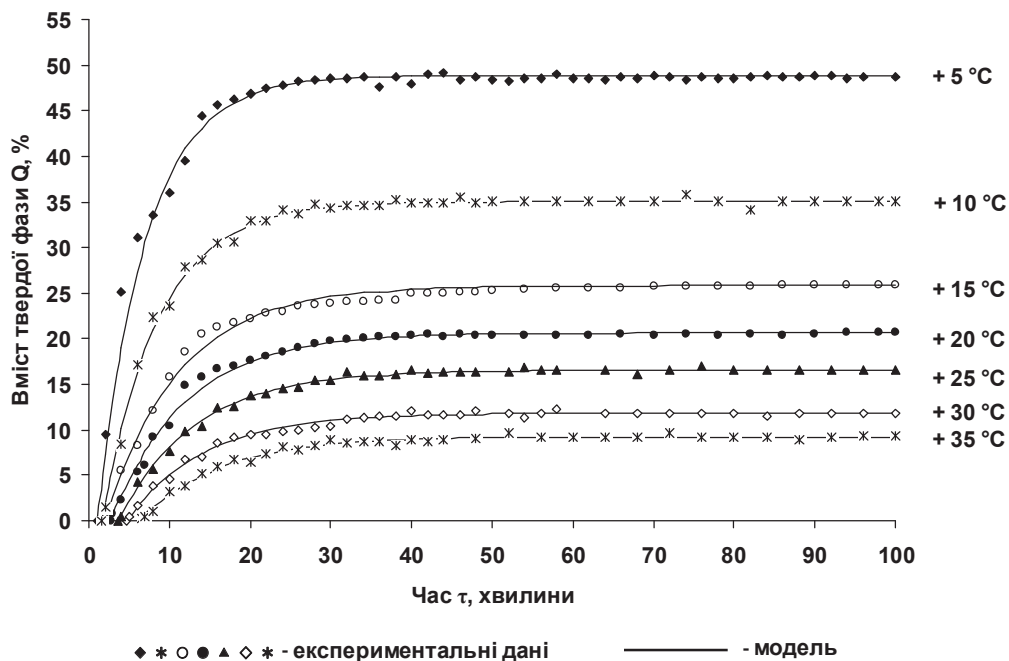
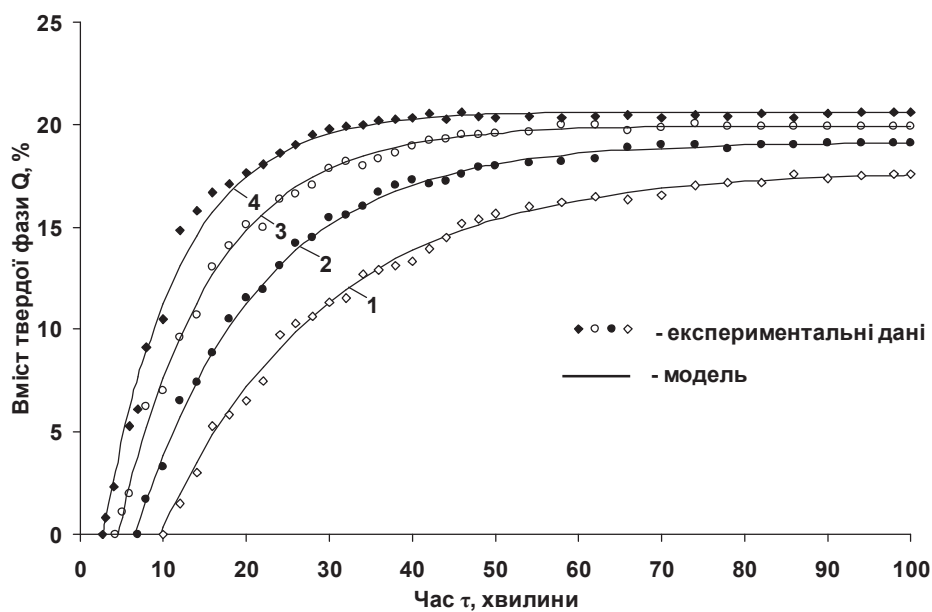


Рис. 5 – Залежність вмісту твердої фази від часу кристалізації модельної суміші з 80% мас. ДАГ



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

Рис. 6 – Залежність вмісту твердої фази від часу кристалізації при 20 °С

Дослідивши, ми бачимо, що модель адекватно описує факторний простір експерименту.

Таким чином, запропоноване аналітичне рівняння, яке описує кінетику кристалізації жирів, збагачених діацилгліцерином, що дозволить на підприємствах грамотно складати технологічний регламент на виробництво продуктів харчування лікувально-профілактичного та функціонального призначення.

Література

1. Flickinger B. D. Nutritional characteristics of DAG oil / B. D. Flickinger, N. Matsuo // *Lipids*. – 2003. – Vol. 38. – P. 129–132.
2. Hidekatsu Y. Diacylglycerol oil for the metabolic syndrome / Y. Hidekatsu, Y. Tomono, K. Ito, N. Furutani, H. Yoshida, N. Tada // *Nutrition Journal*. – 2007. – Vol. 43, №2. – P.382–385.
3. Matsuo N. Nutritional characteristics and health benefits of diacylglycerol in foods / N. Matsuo // *Food Sci. Technol. Res.* – 2004. – Vol. 10, № 2. – P. 103 – 110.
4. Saito S. Dietary 1,3 diacylglycerol protects against diet-induced obesity and insulin resistance / S. Saito, A. Hernandez-Ono, H. N. Ginsberg // *Metabolism Clinical and Experimental*. – 2007. – Vol. 56, № 11. – P. 1566 – 1575.
5. О'Брайен Р. Жиры и масла. Производство, состава и свойства, применение / Р.О'Брайен; пер. с англ. 2-го изд. В. Д. Широкова, Д. А. Бабейкиной, Н.С. Селивановой, Н.В. Магды. – СПб.: Профессия, 2007. – 752 с.
6. Wright A. J. Effect of DAG on milk fat TAG crystallization / A. J. Wright, A. G. Marangoni // *JAOCS*. – 2002. – Vol. 79, №4. – P. 395–402.
7. AOCS. In: Firestone D, editor. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemist's Society. 5th ed. Champaign, IL: American Oil Chemists' Society (AOCS), 2003.
8. Foubert I. Dynamic mathematical model of the crystallization kinetics of fats / I. Foubert, P.A. Vanrolleghem, B. Vanhoutte, K. Dewettinck // *Food Research International*. – 2002. – Vol. 35, № 10. – P. 945 – 956.
9. Foubert I. Modelling of the crystallization kinetics of fats / I. Foubert, K. Dewettinck, P.A. Vanrolleghem // *Trends in Food Science & Technology*. – 2003. – Vol. 14, № 3. – P. 79 – 92.
10. Widlak N. Crystallization and solidification properties of lipids / N. Widlak, R. W. Hartel, S. Narine. – USA: American Oil Chemists' Society (AOCS), 2001. – 246 p.

УДК 665.215:668.3.317

ШЛЯХИ ПІДВИЩЕННЯ БІОЛОГІЧНОЇ ЦІННОСТІ АКУЛЯЧОГО ПЕЧІНКОВОГО ЖИРУ

**Дубинець К.О., здобувач, Федак Н.В., канд. техн. наук, доцент
Харківський державний університет харчування та торгівлі**

У роботі розглядається можливість очищення нативного жиру печінки чорноморської акули катран і підвищення його біологічної цінності методом низькотемпературної кристалізації. Розроблений метод може бути рекомендований для впровадження на підприємствах, що освоюють біологічно активні добавки даного виду сировини.

Ключові слова: полиненасичені жирні кислоти, протосубтилін ГХ-20, тригліцириди, кристалізація, біологічно активні добавки, центрифугування жиру.

Постановка проблеми і її зв'язок з найважливішими науковими та практичними завданнями.

Раніше нами була описана технологія отримання риб'ячого жиру, зокрема з печінки чорноморської акули катран, шляхом ферментативного розщеплювання білкової сполучної тканини жирових кліток ферментом протосубтилін ГХ-20 при температурі не вище 55 °С [1]. Отриманий за цією технологією жир вологу і невелику кількість домішок нежирового характеру. Візуально жир не прозорий. Вихід складає в середньому 68 % від маси печінки направленою на переробку або до 90 % від вмісту жиру в сирій печінці.

Дослідження жирнокислотного складу жиру. Проведені нами аналізи методом спектрофотометрії за Криловою Н.Н. [2] показали, що у складі отриманого жиру кількість насичених жирних кислот схильна до сезонних коливань, складаючи в червні – 8,2 %, у грудні – 24,6 % від загальної кількості жирних кислот.