

Некрасов П.О., Решетняк Н.В.

**РЕОЛОГИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЖИРОВИХ ПРОДУКТІВ,
ЗБАГАЧЕНИХ ДІАЦИЛГЛІЦЕРИНАМИ**

Спосіб життя сучасної людини істотно змінився за останні кілька десятиліть, при цьому багато факторів – харчовий раціон, рівень фізичних і нервових навантажень, швидкість обміну інформацією, стан навколишнього середовища – прямо впливають на його здоров'я, емоційний настрій та ефективність роботи. Одним із шляхів підтримки працездатності організму в цих умовах є більш уважне ставлення до рівня надходження живильних речовин в організм. Звідси – зростаюча популярність функціональних продуктів харчування, склад яких розробляється саме з метою поповнення нутрієнтного профілю раціону харчування.

За сучасними уявленнями, жири, що грають важливу роль у харчуванні людини, – це не тільки джерело енергетичного та пластичного матеріалу, але також й поставачальники функціональних інгредієнтів, що мають здатність сприятливо впливати на фізіологічні функції та обмін речовин в організмі людини. Рівень споживання жирів, що рекомендують, становить 30–35 % від загальної калорійності раціону.

Розвиток харчової промисловості в Україні поставив перед олійно-жировою галуззю завдання – випуск жирів функціонального призначення, що відповідають потребам людини, що живе в 21 столітті.

На сьогоднішній день у світі з кожним роком зростає число людей з надлишковою вагою. Згідно даним Всесвітньої організації охорони здоров'я, їхнє число в цей час уже перевищило 1 мільярд. Багато чоловіків у віці понад 30 років і жінок у віці понад 50 років страждають гіперліпемією, тобто надлишком жиру в кровоносній системі.

В 1989 році була висунута теорія «смертельного квартету», відповідно до якої ризик ішемічної хвороби серця істотно підвищується при наявності 4-х аномальностей: надлишкова вага, порушення вуглеводного обміну, гіперліпемія та підвищений кров'яний тиск.

Сучасними дослідженнями доведено, що споживання діацилгліцеринів знижує рівень нейтрального жиру в крові [1,2]. Було досліджено процес метаболізму діацилгліцеринів і встановлено, що вони поглинаються тонким кишечником і використовуються організмом як джерело енергії без ресинтезу в нейтральний жир. Тривале застосування людиною жирів продуктів, які збагачено діацилгліцериновою фракцією, перешкоджає виникненню ожиріння та особливо відкладенню жиру на внутрішніх органах.

Діацилгліцерини можуть бути синтезовані хімічним шляхом за допомогою реакції гліцеролізу жирів та олій при температурі понад 200 °С з використанням лужного каталізатора [3]. Промислове застосування цього процесу ускладнюють низькі вихід та чистота цільового продукту. Ферментативна технологія гліцеролізу дозволяє вирішити ці проблеми.

Ферменти діють набагато ефективніше хімічних каталізаторів, а крім того, більш вибірні: можуть вибирати зі складної суміші тільки одну речовину й перетворювати її не в кілька продуктів, а в один. Біокаталізатори призначені для роботи в живих клітинах, тому їх можна використовувати при атмосферному тиску, відносно низьких температурах, середніх значеннях кислотності. Крім того, ферментативні процеси не пот-

ребують жаростійкого, а також стійкого до корозії і високого тиску обладнання, що зменшує обсяг необхідних інвестицій. Таким чином, біокаталітична технологія дає можливість в м'яких умовах реакції одержати продукти з більш високим вмістом діацилгліцеринів без молекулярної перегонки, яка є обов'язковою в існуючих хімічних промислових методах. Ферментативні методи перетворення триацилгліцеринів шляхом гліцеролізу широко вивчаються на даний час.

Наприклад, Yamane та ін. [4] застосували цей процес для одержання високого виходу (до 90 %) діацилгліцеринів у двофазному гліцеролізі гідрогенізованого жиру яловичини, витримуючи при 60 °С (2 години), 55 °С (4 години) і при 48 °С протягом 3 днів.

В інших дослідженнях джерелом ліпази для алкохолізу служив порошок з насіння *Nigella sativa*, що було суспензовано в ацетоні [5]. Досліджували гліцероліз без розчинників у соняшниковій олії з використанням згаданої ліпази. При 60 °С одержували найбільший вихід часткових ацилгліцеридів. При молярних співвідношеннях між соняшниковою олією і гліцерином 1:1, 2:1 і 3:1, вмісті 30 % ліпази у вигляді порошку в ацетоні досягали рівноважного стану після 2 годин. При молярних співвідношеннях між соняшниковою олією і гліцерином 1:1 і 2:1 одержували максимальний вихід часткових ацилгліцеридів, що становив, відповідно, 66 % і 60 % .

У роботі [6] вивчався ензимний гліцероліз соєвої олії. Порівнювали ефективність ліпаз із *Penicillium roqueforti*, видів роду *Pseudomonas* *mucor*, *Aspergillus niger*, *Rhizopus oryzae*, *R. niveus*, *P. camamberti*, *Candida rugosa*. При ферментативному гліцеролізі освітленої, рафінованої соєвої олії найбільший вихід часткових ацилгліцеридів одержували при застосуванні ліпаз PS з видів роду *Pseudomonas*, які проявляли активність і мали термостабільність при 30–70 °С при співвідношенні ферменту до олії 0,05–0,2 г/10 г, молярному співвідношенні гліцерину до олії 1:1–1:3 протягом 1 години. При >40 °С денатурація ліпаз супроводжувалася ростом активності. Оптимальні умови безперервного технологічного процесу: 40 °С, молярні співвідношення гліцерину до олії 2:1, співвідношення ліпаз до олії 0,1 г/10 г.

Zaher F.A. та ін. освітлену рафіновану і дезодоровану соняшникову олію змішували з гліцерином і проводили гліцероліз із використанням як каталізатора ліпаз із підшлункової залози свині, *Chromobacterium viscosum*, *Rhizopus arrhizus*, зародків пшениці й *R. japonicus* (A-10 і B-2) [7]. Найбільшу і найменшу активність мали ліпази із відповідно *C. viscosum* і зародків пшениці. Використані ліпази в різному ступені впливали на вміст полярних сполук в одержуваних продуктах, використовуваних у якості харчових емульгаторів. Найменший і найбільший вміст полярних сполук одержували при використанні ліпаз із відповідно *C. viscosum* і *R. japonicus* (A-10). На вміст полярних сполук також впливали температури гліцеролізу. При застосуванні ліпаз із *R. japonicus* (A-10), підшлункової залози свині й *C. viscosum* швидкість гліцеролізу складала відповідно (%/година): 10,7; 15,64 і 24,4.

Автори роботи [8] описують метод використання ліпази *Candida rugosa* для синтезу гліцеридів з середньою величиною ланцюга. Запропоновано ферментативний синтез гліцеридів із середньою довжиною ланцюга з капрінової кислоти й гліцерину в присутності ліпази, яка продуктується *Candida rugosa*. Оптимальні умови реакції етерифікації, що дозволяють одержувати моно-, ді- і трикапріни з високим виходом (0,99, 14, 97 і 17,28 % відповідно): температура = 37 °С; час реакції (24 г); молярне співвідношення субстратів – капрінової кислоти й гліцерину 2,5, у ліпази 100 мг, використання як розчинників ГК, ізооктану й н-октану; розчинники відіграють важливу роль у солюбілізації капрінової кислоти й зниженні в'язкості системи: активність води 0,328. Аналіз про-

дуктів реакції здійснювався методом ГХ, який підтвердив, що 33,24 % капрінової кислоти перетворювалися в гліцериди, причому частка дікапринів і трикапринів була більше, ніж монокапринів (відповідно 14,97 %; 17,28 % і 0,99 %).

Крім того, з метою поглибленого вивчення гліцеролізу, який каталізувався ліпазою із *Candida rugosa*, іммобілізованою в різних поліуретанових пінах, вчені моделювали поверхні відгуку гліцероліза для отримання окремих гліцеридів [9]. Моно- і дігліцериди, отримані етерифікацією залишку очищеної оливкової олії гліцерином у гексані. Як каталізатор використана ліпаза, іммобілізована в різних біосумісних гідрофільних поліуретанових пінах. Для моделювання реакції використана методологія поверхні відгуку. Найкращі результати отримані в менш гідрофільній піні.

Стримуючими факторами до втілення ферментативного гліцеролізу на промисловому рівні є ще недостатня вивченість процесу та особливостей застосування жирів, збагачених діацилгліцеринами, в олійно-жировій технології.

Одним із кроків до створення ферментативної технології отримання функціональних жирів в Україні було дослідження кінетики реакції біокаталітичного гліцеролізу [10], подальшим етапом є вивчення фізико-хімічних властивостей жирів, що збагачено діацилгліцеринами.

Для одержання досліджуваних жирів було використано метод ферментативного гліцеролізу за допомогою іммобілізованого препарату Новозим 435 («Novozymes», Данія). Новозим 435 являє собою адсорбовану на макропористу смолу термостабільну В-ліпазу з *Candida Antarctica*, отриману за допомогою глибинного бродіння генетично модифікованого мікроорганізму *Aspergillus oryzae* [11]. Порядок дій при експерименті був наступним. Пальмову олію та гліцерин (у співвідношенні триацилгліцерини пальмової олії : гліцерин 1 моль : 1 моль), відважували в тригорлу колбу, яку поміщали на гліцеринову баню, що була обладнана контактним термометром та електричним нагрівачем з терморегулятором, та включали нагрів з перемішуванням під шаром азоту. Коли температура суміші досягала 60 °С, у реакційну колбу вносився ферментний препарат у кількості 10 % від маси пальмової олії. Реакцію проводили при температурі 60 °С протягом 2 годин при постійному перемішуванні під шаром азоту.

Досліджувались стабілізуюча здатність, антирозприскуюча здатність та реологічні характеристики продукту гліцеролізу. За зразки зіставлення були взяті пальмова олія з розчиненням у неї промисловим емульгатором МГД, а також чиста пальмова олія. Згідно з методиками, на основі вищеозначених речовин готувались емульсії, які далі аналізувалися.

Результати дослідження стабілізуючої та антирозприскуючої здатності наведені у табл. 1.

Таблиця 1 – Порівняльна характеристика стабілізуючої та антирозприскуючої здатності продукту гліцеролізу пальмової олії

Показник	Продукт гліцеролізу	Пальмова олія + МГД	Пальмова олія
Стабілізуюча здатність	<u>відсутність</u> видимих частинок вологи	<u>відсутність</u> видимих частинок вологи	<u>присутні</u> видимі частинки вологи
Антирозприскуюча здатність (% розприскування жиру)	0,13	0,17	0,45

Аналіз даних табл. 1 дає змогу зробити висновок, що продукт гліцеролізу виявляє стабілізуючу дію та має найкращу серед досліджуваних зразків антирозприскуючу здатність.

Реологічні дослідження зразків проводились на ротаційному віскозиметрі Фенна – модель OFITE виробництва фірми Varoid (Хьюстон, штат Техас, США). Постійна прилада $c = 4,788$ Па/град; відносний зазор приладу – 0,9375 мм. Зведені результати аналізу реологічних властивостей емульсій представлені в табл. 2 і табл. 3.

Таблиця 2 – Пластична в'язкість η , c^{-1}

Температура	Продукт гліцеролізу	Пальмова олія + МГД	Пальмова олія
20 °C	2,1960	2,0197	2,0381
35 °C	0,4553	0,4250	0,4823
50 °C	0,2483	0,2335	0,1964

Таблиця 3 – Динамічне напруження зсуву τ_0 , Па

Температура	Продукт гліцеролізу	Пальмова олія + МГД	Пальмова олія
20 °C	109,29	95,28	281,57
35 °C	85,26	76,41	49,56
50 °C	15,29	11,96	9,50

Дані табл. 2 свідчать про те, що усі досліджувані зразки мають приблизно однакові значення пластичної в'язкості. У той же час емульсія на основі продукту гліцеролізу має найбільші значення динамічного напруження зсуву (ДНЗ) (див. табл. 3), що свідчить про утворення міцної тиксотропної структури. Аномально високе значення ДНЗ при 20 °C у емульсії на основі пальмової олії пояснюється гідрофобною коагуляцією зразка, що призвело до утворення моноліту жиру.

Досліджувані емульсії також перевірялись на стабільність шляхом їх фільтрації при різних температурах на фільтрпресі під тиском 0,7 МПа протягом 30 хвилин та вимірюванні кількості фільтрату, що утворився. Використовувався фільтрпрес виробництва фірми Varoid (Хьюстон, штат Техас, США). Результати аналізу наведено в табл. 4.

Таблиця 4 – Стабільність емульсій, $cm^3/30xv$ при 0,7 МПа

Температура	Продукт гліцеролізу	Пальмова олія + МГД	Пальмова олія
20 °C	0,6	1,0	1,2
35 °C	1,4	1,5	1,9
50 °C	2,2	2,6	3,1

Аналіз даних табл. 4 дає змогу зробити висновок, що найвищу стабільність має емульсія на основі продукту гліцеролізу.

Таким чином, особливості фізико-хімічних властивостей жирів, збагачених діацилгліцеринами, обумовлюють високу ефективність їхнього застосування в сучасних технологіях виробництва нових сортів салатних масел, майонезів, маргаринів, спредів, кулінарних і кондитерських жирів, що мають функціональні, лікувально-профілактичні властивості та позитивно впливають на здоров'я людини.

Література

1. Maki KC, Davidson MH, Tsushima R, Matsuo N et al. Consumption of diacylglycerol oil as part of a reduced-energy diet enhances loss of body weight and fat in comparison with consumption of a triacylglycerol control oil // *Am. J. Clin. Nutr.*– 2002.– Vol. 76.– P.1230–1236.
2. *Healthful Lipids*. Casimir C. Akoh and Oi-Ming Lai.– 2005.– 762 pages.
3. Sontang, N.O.V. New Developments in the Fatty Acid Industry in America // *JAOCS.*– 1984.– Vol. 61.– P. 229–232.
4. Yamane T, Tang ST, Kawahara K and Koizumi Y. High-yield diacylglycerol formation by solid-phase enzymatic glycerolysis of hydrogenated beef tallow // *JAOCS.*– 1994.– Vol. 71.– P. 339–342.
5. El Naciye, Dandik Levent, Aksoy H.Ayse. Solvent-free glycerolysis catalyzed by acetone powder of *Nigella sativa* seed lipase // *JAOCS.* – 1998. – Vol. 75, №9.– P. 1207–1211.
6. Houreddind H., Harmeier S.E. Enzymatic glycerolysis of soybean oil // *JAOCS.* – 1998. – Vol. 75, №10.– P. 1359–1365.
7. Zaher F.A., Aly Saadi M., El-Kinavy O.S. Lipase-catalyzed glycerolysis of sunflower oil to produce partial glycerides // *Grsas y aceites (Esp).* – 1998. – Vol. 49, № 5–6. – P. 411–414.
8. Wong W. C, Basri M., Razak C. N. A., Salleh A. B. (Centre for Research in Enzyme & Microbial Technology, Fakulti Sains & Pengajian Alam Sekitar, Universiti Putra Malaysia, 43400 UPM Serdang, Malaysia). Synthesis of medium-chain glycerides using lipase from *Candida rugosa* // *JAOCS.*– 2000.– Vol. 77, №1.– P. 85–88.
9. Response surface modeling of glycerolysis catalyzed by *Candida rugosa* lipase immobilized in different polyurethane foams for the production of partial glycerides. Ferreira – Dias S., Correia A.C., Da Fonseca M.M.R. // *J.Mol. Catal. B.*– 2003.– Vol. 21, №1–2.– P. 71–80.
10. Гладкий Ф.Ф., Гасюк Л.В., Богодіст-Тимофєєва О.Ю., Некрасов П.О. та ін. Дослідження кінетики ферментативного гліцеролізу ацилгліцеринів // *Вісник Національного технічного університету «ХПІ».* –Харків: НТУ «ХПІ», 2006.– №12. – С. 3–6.
11. Матеріали фірми «Novozymes».

УДК 665:664.3

Некрасов П.А., Решетняк Н.В.

**РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЖИРОВЫХ ПРОДУКТОВ,
ОБОГАЩЕННЫХ ДИАЦИЛГЛИЦЕРИНАМИ**

Подтверждена возможность получения жиров, обогащенных диацилглицеринами, путём ферментативного глицеролиза. В качестве биокатализатора использовался ферментный препарат Новозим 435 («Novozymes», Дания). Установлены эмульгирующие свойства продукта реакции, а также осуществлен сравнительный анализ реологических характеристик эмульсий на его основе.