

УДК 665:664.3

Некрасов П.О.

ОПТИМІЗАЦІЯ ПРОЦЕСУ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ДИСТИЛЯЦІЇ ПРИ ОТРИМАННІ ЖИРІВ, ЗБАГАЧЕНИХ ДІАЦИЛГЛІЦЕРИНАМИ

На сьогоднішній день у світі прагнення до здорового способу життя набирає силу. Через збільшення витрат на медичну допомогу кожна людина стає усе більше зацікавленою у самостійній підтримці здоров'я. На цій хвилі світова харчова індустрія починає переорієнтовуватися на виробництво продуктів харчування з новими якостями, що позитивно впливають на фізіологічні процеси в організмі.

Функціональне харчування – найбільш перспективний підхід у рішенні глобальної задачі оздоровленні людини, оптимізації умов її життя. Функціональними є продукти, що містять компоненти, які спрямовано позитивно впливають на здоров'я та самопочуття, що перевершує ефект від традиційних харчових продуктів, або знижують ризик виникнення якого-небудь захворювання, причому цю властивість у розвинутих країнах прийнято декларувати на упаковці. Такі товари гармонійно поєднують у собі високі смакові якості, харчову цінність із позитивними функціональними властивостями. Головними видами останніх визнано: позитивний вплив на метаболізм різних субстратів (збереження енергетичного балансу, підтримка маси тіла, рівень глюкози, інсуліну та ін.), позитивна дія на серцево-судинну систему, фізіологію шлунково-кишкового тракту, стан кишкової мікрофлори та імунної системи в цілому. Важливо те, що харчові продукти функціонального спрямування призначені широкої аудиторії споживачів і можуть вживатися регулярно в складі нормального раціону харчування без яких-небудь особливих рекомендацій та обмежень.

Лідером в розробках продуктів функціонального харчування є Японія. Японія – єдина країна, яка в законодавчому порядку визначила функціональні продукти харчування, і японський ринок функціональних продуктів харчування зараз один з самих передових у світі. Хоча українське законодавство ще не передбачає подібних законів та нововведень, ринок продуктів функціонального харчування в Україні розширюється кожен день. На ньому існує імпортуємий асортимент жирових продуктів, збагачених поліненасиченими жирними кислотами, жиророзчинними вітамінами, фосфоліпідами, фітостеринами.

Тому сучасний розвиток харчової промисловості в Україні, і зокрема олійно-жирової галузі, обумовлює необхідність формування інноваційної системи, що полягає в створенні та просуванні нових вітчизняних продуктів і розробок, а також розширенні асортиментів існуючих з урахуванням реального попиту та споживчого ринку лікувально-профілактичного і функціонального харчування.

Результати сучасних наукових досліджень в галузі функціонального харчування дозволяють знаходити взаємозв'язок між ліпідними структурами і їхнім впливом на здоров'я [1,2].

На протязі останніх років увага фахівців в галузі олійно-жирової промисловості спрямована на лікувально-профілактичні властивості діацилгліцеринів (ДАГ), що входять до складу функціональних жирових продуктів і сприятливо впливають на організм людини.

Жири, збагачені діацилгліцеринами, за смаковими якостями не відрізняються від традиційних, на основі триацилгліцеринів (ТАГ) [3]. В той же час метаболічний процес

біохімічного розпаду ТАГ та ДАГ має відмінності. Зокрема споживання жирів, збагачених ДАГ, елімінує стадію ресинтезу жиру за рахунок утворення 1-моноацилгліцеринів (МАГ), що не можуть виступати у якості субстрату для утворення в організмі людини триацилгліцеринів (ТАГ) [4]. За рахунок цього повсякденне споживання людиною ДАГ зменшує накопичення жиру в організмі. Крім того, вони стримують розвиток аномального метаболізму вуглеводів та є корисними для пацієнтів з діабетом типу 2 [5,6].

В теперішній час основною технологією одержання діацилгліцеринів у промисловості є хімічний гліцероліз. Реакція протікає під дією лужних каталізаторів – гідроксидів кальцію або натрію – при високих температурах (понад 200 °С) [7]. Крім того, відомий спосіб, де у якості каталізаторів процесу застосовуються солі лужних та лужноземельних металів монокарбоксихильних або дікарбоксихильних кислот [8]. Недоліками вказаних технологій є низький вихід кінцевого продукту, безповоротна втрата частини каталізатору та складність видалення його з реакційної суміші. Ще однією вадою є досить високі температурні режими, що поряд з підвищенням енергозатрат призводять до руйнування термолабільних жирових компонентів.

Дослідження, проведені кафедрою технології жирів НТУ «ХПІ» за останні роки, показали, що раціональною технологією, яка дозволяє уникнути зазначених недоліків, є ферментативний гліцероліз [9,10].

Було встановлено, що безпосередньо після ферментативної реакції вміст діацилгліцеринів у продукті становить у середньому 52 % мас. Інші компоненти отриманого жиру представлені вільними жирними кислотами (ЖК), залишком гліцерину, моно- і триацилгліцеридами (МАГ і ТАГ).

Для підвищення вмісту ДАГ в одержуваних жирах використовувалась молекулярна дистиляція, що дозволила видалити із продукту реакції гліцерин, ЖК і МАГ. Для цього на кафедрі було розроблено і змонтовано оригінальну високовакуумну установку, яка забезпечує залишковий тиск 0,01 Па.

Метою проведеної роботи було знаходження оптимальних параметрів процесу молекулярної дистиляції. Критерієм оптимізації було обрано вміст діацилгліцеринів, незалежними факторами, що варіювались, – температура та час дистиляції.

Для оптимізації було обрано метод поверхонь відклику. Даний метод є сукупністю математичних та статистичних прийомів, спрямованих на моделювання процесів та знаходження комбінацій експериментальних рядів предикторів з метою оптимізації функції відклику. Як правило, поверхні відклику описуються поліномами першого та другого ступеня. Стосовно до процесу, що досліджується, було обрано функцію відклику, яка має вигляд поліному другого ступеня:

$$f = b_0 + b_1 \cdot t + b_{11} \cdot t^2 + b_2 \cdot \tau + b_{22} \cdot \tau^2 + b_{12} \cdot t \cdot \tau, \quad (1)$$

де f – вміст ДАГ, % мас.; b_0 – константа; t – температура; τ – час; $b_1, b_{11}, b_2, b_{22}, b_{12}$ – коефіцієнти для кожного елемента полінома.

В дослідженні використано центральний композиційний ротатбельний план, що найбільш підходить для обраного методу оптимізації [11]. Вибір рівнів та інтервалів варіювання факторів було здійснено за результатами попередніх експериментів. Матрицю планування та експериментальні значення функції відклику представлено в табл. 1.

Аналіз отриманих результатів було виконано за допомогою пакета Statistica 8.0.550 (StatSoft, Inc.).

Таблиця 1 – Матриця планування та функція відклику

Номер досліджу	Температура, t		Час, τ		Вміст ДАГ, f , % мас
	Кодований рівень	°C	Кодований рівень	Години	
1	-1	114,6	-1	0,6	53,45
2	-1	114,6	+1	3,4	67,50
3	+1	185,4	-1	0,6	55,70
4	+1	185,4	+1	3,4	56,00
5	$-\sqrt{2}$	100,0	0	2,0	54,50
6	$+\sqrt{2}$	200,0	0	2,0	45,50
7	0	150,0	$-\sqrt{2}$	0,0	52,00
8	0	150,0	$+\sqrt{2}$	4,0	71,50
9	0	150,0	0	2,0	78,20
10	0	150,0	0	2,0	78,70
11	0	150,0	0	2,0	78,40

Отримане рівняння моделі має вигляд:

$$f = -199,598 + 3,338 \cdot t - 0,011 \cdot t^2 + 29,783 \cdot \tau - 3,912 \cdot \tau^2 - 0,069 \cdot t \cdot \tau \quad (2)$$

Для перевірки значущості коефіцієнтів регресії було побудовано діаграму Парето, яку представлено на рис. 1.

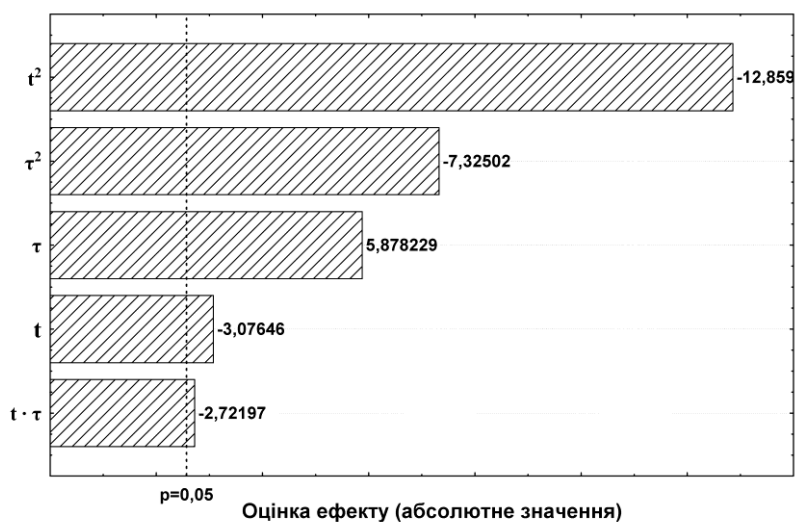


Рисунок 1 – Діаграма Парето

Аналіз даних, представлених на рис. 1, показує, що усі колонки перетинають вертикальну лінію, що є 95 % довірчою ймовірністю. Таким чином, можна зробити висновок, що всі коефіцієнти регресії (1) значущі.

Адекватність отриманої моделі перевірялась методом дисперсійного аналізу, результати якого представлено в табл. 2.

Таблиця 2 – Дисперсійний аналіз моделі

Фактор	Сума квадратів, SS	Ступінь свободи, df	Середнє значення квадрата, MS	F-критерій	Рівень значущості, p
Температура, t	60,379	1	60,379	9,4646	0,027580
t^2	1054,967	1	1054,967	165,3709	0,000051
Час, τ	220,431	1	220,431	34,5536	0,002023
τ^2	342,293	1	342,293	53,6559	0,000743
$t \cdot \tau$	47,266	1	47,266	7,4091	0,041677
Похибка	31,897	5	6,379		
Загальна сума квадратів	1499,964	10			
Коефіцієнт кореляції $R^2 = 0,9787$					

Дані табл. 2 дозволяють зробити висновок, що модель адекватно описує факторний простір експерименту.

Далі було побудовано контурний графік залежності функцію відклику від температури та часу, що зображено на рис. 2.

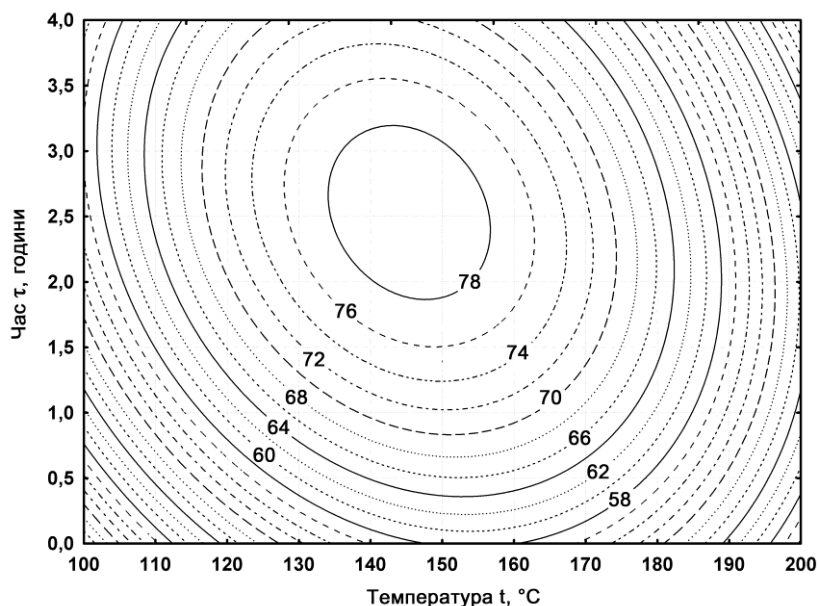


Рисунок 2 – Оптимізація умов молекулярної дистиляції методом поверхонь відклику: контурний графік впливу температури та часу дистиляції на вміст ДАГ, % мас. в цільовому продукті

Дані рис. 2 свідчать, що максимальний вміст ДАГ спостерігається в інтервалі температур 135–155 °С за умов часу дистиляції в межах 1,8–3,4 години. За метою подальшої оптимізації процесу було виконано додаткові дослідження у вказаній області факторного простору. В табл. 3 приведено матрицю планування та експериментальні значення функції відклику для другого етапу роботи.

Таблиця 3 – Матриця планування та функція відклику

Номер досліджу	Температура, t		Час, τ		Вміст ДАГ, f , % мас
	Кодований рівень	°С	Кодований рівень	Години	
1	-1	138,0	-1	2,0	76,8
2	-1	138,0	+1	3,2	77,6
3	+1	152,0	-1	2,0	76,5
4	+1	152,0	+1	3,2	76,2
5	$-\sqrt{2}$	135,0	0	2,6	76,0
6	$+\sqrt{2}$	155,0	0	2,6	75,1
7	0	145,0	$-\sqrt{2}$	1,8	78,5
8	0	145,0	$+\sqrt{2}$	3,4	80,4
9	0	145,0	0	2,6	84,3
10	0	145,0	0	2,6	84,0
11	0	145,0	0	2,6	83,8

Отримане рівняння моделі має вигляд:

$$f = -1878,908 + 26,294 \cdot t - 0,090 \cdot t^2 + 45,878 \cdot \tau - 6,869 \cdot \tau^2 - 0,065 \cdot t \cdot \tau \quad (3)$$

Перевірка значущості коефіцієнтів регресії за допомогою діаграми Парето показала, що всі коефіцієнти регресії значущі, як і у випадку з моделлю попереднього плану. Адекватність отриманої моделі 2-го плану перевірялась методом дисперсійного аналізу, результати якого представлено в табл. 4

Таблиця 4 – Дисперсійний аналіз моделі 2-го плану

Фактор	Сума квадратів, SS	Ступінь свободи, df	Середнє значення квадрата, MS	F-критерій	Рівень значущості, p
Температура, t	1,1047	1	1,1047	3,0710	0,014008
t^2	110,4688	1	110,4688	307,0960	0,000011
Час, τ	1,2696	1	1,2696	3,5295	0,011907
τ^2	34,5336	1	34,5336	96,0010	0,000189
$t \cdot \tau$	0,3025	1	0,3025	0,8409	0,040119
Похибка	1,7986	5	0,3597		
Загальна сума квадратів	123,4364	10			
Коефіцієнт кореляції $R^2 = 0,9854$					

Дані табл. 4 свідчать, що модель 2-го плану адекватно описує факторний простір експерименту.

В графічному вигляді описуємий поліномом (3) сукупний вплив температури та часу на величину вмісту ДАГ представлено на рис. 3.

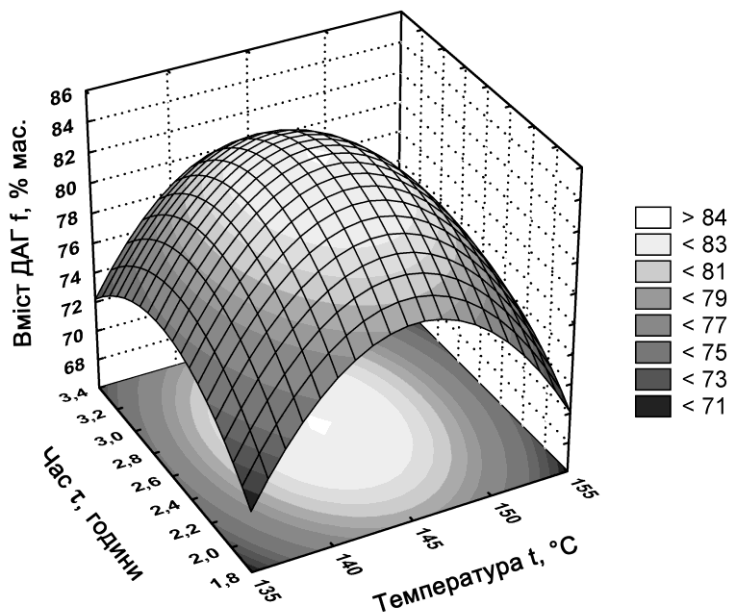


Рисунок 3 – Залежність величини вмісту ДАГ від температури та часу дистиляції в області найбільших значень функції відклику

Згідно розрахункам, критична точка, яка відповідає максимальній величині вмісту ДАГ (84 % мас.) в області найбільших значень функції відклику, спостерігається при температурі 145 °C та часу дистиляції впродовж 2,65 години, що підтверджується графічним зображенням на рис. 3. Зменшення вмісту ДАГ за критичною точкою пояснюється тим, що при температурах вище 145 °C при залишковому тиску 0,01 Па починається процес відгону діацилгліцеринів, про що свідчить перегин поверхні відклику (рис. 3).

Таким чином, здійснені дослідження дозволили встановити оптимальні параметри процесу молекулярної дистиляції (при залишковому тиску 0,01 Па), спрямованої на отримання жирів, збагачених діацилгліцерином.

Література

1. Chow C. K. Fatty acids in foods and their health implications, 3rd ed. / Ching K. Chow. – CRC Press, Taylor & Francis Group, New York, 2008.– 1281 p.
2. Akoh C.C. Food lipids: chemistry, nutrition, and biotechnology, 3rd ed. / Casimir C. Akoh and David B. Min. – CRC Press, Taylor & Francis Group, New York, 2008.– 914 p.
3. Flickinger B. D. Nutritional characteristics of DAG oil / B. D. Flickinger, N. Matsuo // Lipids. – 2003. – Vol. 38. – P. 129–132.
4. 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.

5. 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.
6. Yamamoto K. Diacylglycerol oil ingestion in type 2 diabetic patients with hypertriglyceridemia / K. Yamamoto, M. Takeshita, I. Tokimitsu et al. // *Nutrition*. – 2006. – Vol. 22, Issue 1. – P. 23–29.
7. 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.
8. Пат. 7081542 США, 554/169 МПК⁷ C11C 1/00 (20060101). Chemical process for the production of 1,3-diglyceride oils. Jacobs L., Lee I., Poppe G. – №10/263,331; Заявл. 03.10.2002. Опубл. 25.07.2006.
9. Некрасов П.А. Жиры, обогащенные диацилглицеринами, – продукт нового поколения / П.А. Некрасов, Ф.Ф. Гладкий // *Food & Drinks. Продукты и напитки*. – серия "Food Technology. Пищевые технологии". – Київ: UVMG, 2006. – №10. – С. 28–29.
10. Некрасов П.О. Реологічні характеристики жирових продуктів, збагачених діацилглицеринами / П.О. Некрасов, Н.В. Решетняк // *Інтегровані технології та енергозбереження*. – Харків: НТУ "ХПІ", 2007.– №4. – С. 82–86.
11. Montgomery D.C. Response Surface Methods and Other Approaches to Process Optimization / D.C. Montgomery // *Design and Analysis of Experiments*, 5th ed. / D.C. Montgomery. – New York, John Wiley & Sons, 2001, pp. 427–500.

УДК 665:664.3

Некрасов П.О.

ОПТИМІЗАЦІЯ ПРОЦЕСУ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ДИСТИЛЯЦІЇ ПРИ ОТРИМАННІ ЖИРІВ, ЗБАГАЧЕНИХ ДІАЦИЛГЛІЦЕРИНАМИ

Методом поверхонь відклику встановлено оптимальні параметри процесу молекулярної дистиляції з метою підвищення вмісту діацилглицеринів в жирах функціонального та лікувально-профілактичного призначення. Встановлено, що критична точка, яка відповідає максимальній величині вмісту діацилглицеринів (84 % мас.) спостерігається при температурі 145 °С та часу дистиляції впродовж 2,65 години при залишковому тиску 0,01 Па.

Nekrasov P.O.

MOLECULAR DISTILLATION PROCESS OPTIMIZATION APPLIED TO DIACYLGLYCEROL FATS PRODUCTION

Using response surface methodology the optimal parameters of molecular distillation process were identified with the aim of diacylglycerol content enhancement in medioprophy-lactic and functional fats. It was ascertained that the maximum diacylglycerol content (84 % w/w) occurred when at residual pressure 0,01 Pa the distillation was carried out for 2,65 h at 145 °C.