

ВІДГУК

офіційного опонента

Матвеевої Тетяни Вікторівни

на дисертаційну роботу Гаврюшенко Катерини Олександрівни

«Нові модифіковані жири для кондитерських виробів. Технологія, властивості, використання», представлену до захисту на здобуття

наукового ступеня доктора філософії

за спеціальністю 181 – Харчові технології

Актуальність теми дослідження. В даний час на підприємствах кондитерської галузі України широке застосування знаходять жирові продукти із певним діапазоном температури плавлення та твердості, отримані різними методами модифікації рослинних і тваринних жирів – фракціюванням, купажуванням, гідрогенізацією та переетерифікацією. Останнім часом у харчовій і зокрема у кондитерській промисловості, особливої уваги набуває проблема якості та безпечності харчової продукції, адже доведено наявність зв'язку між споживанням жирів, які в своєму складі містять надмірну кількість транс-ізомерів жирних кислот, і підвищенням ризику розвитку серцево-судинних захворювань. До недавнього часу в нашій країні тверді жири з різною температурою плавлення та твердістю одержували з рідких олій методом каталітичного гідрування. Однак дана технологія одержання гідрованих жирів заздалегідь передбачає підвищений вміст транс-ізомерів жирних кислот у кінцевому продукті. У жовтні 2016 року, спираючись на наукові дослідження, Європейським парламентом прийнято Резолюцію про обмеження кількості транс-ізомерів у жировмісних продуктах харчування – не більше 2 % від вмісту загального жиру, що унеможливило використання твердих жирів, одержаних методом часткової гідрогенізації, в технологіях кондитерських виробів. Поява на ринку тропічних олій сприяло розширенню для підприємств різних галузей харчової промисловості асортименту жирів із певним діапазоном температури плавлення, твердості та без транс-ізомерів жирних кислот. Але в процесі рафінації (дезодорації) або при будь-якому іншому процесі нагрівання олій за високих температур спостерігається утворення канцерогенних речовин, а саме ефірів гліцидолу та 1,3-монохлорпропандіолу, які також як і транс-ізмери жирних кислот негативно впливають на безпечність харчової продукції. 23 вересня

2020 року, Регламентом комісії ЄС 2020/1322 були прийняті зміни до постанови 1881/2006 стосовно гранично допустимих концентрацій 3-монохлоропропандіолу (3-MCPD), ефірів жирних кислот 3-MCPD та складних ефірів жирних кислот гліцидолу у певних продуктах харчування, включаючи харчові жири та олії. Тепер їх вміст обов'язково повинен контролюватись у вказаних в постанові харчових продуктах, що реалізуються на території ЄС або експортуються до нього. Крім того, слід зазначити, що жирнокислотний склад тропічних олій, представлений головним чином такими насиченими як пальмітинова та лауринова жирними кислотами, вживання яких Всесвітня організація охорони здоров'я рекомендує знизити, адже вони сприяють підвищенню рівня ліпопротеїдів низької щільності в крові людини, що з часом може призвести до серцево-судинних захворювань. Стеаринова кислота – єдина серед насичених жирних кислот, яка не входить до цього переліку. Україною взятий курс на інтеграцію з Європейським союзом, тому вирішення проблема якості та безпечності харчової продукції, є важливим завданням сьогодення. Отже, створення нових модифікованих жирів, що не містять небезпечних речовин, підвищують якість та безпеку кінцевих харчових продуктів, а також позитивно впливають на здоров'я людини, є актуальним науковим завданням, яке вирішує дисертаційна робота Гаврюшенко Катерини Олександрівни.

Актуальність досліджень підтверджується тим, що вони виконувались згідно з тематикою науково-дослідної роботи кафедри технології жирів та продуктів бродіння Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». Здобувач був відповідальним виконавцем окремих етапів НДР «Науково практичні основи удосконалення технології жирів та бродильних виробництв» (ДР №0119U002617).

Ступінь обґрунтованості наукових досліджень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертаційній роботі Гаврющенко Катерини Олександрівни, є аргументовано високим і базується на достатньому аналізі науково-технічних джерел інформації щодо сучасних традиційних методів модифікування жирової сировини та альтернативних – за реакціями етанолізу та амонолізу жирів з метою створення нових харчових інгредієнтів; гармонійній постановці мети і задач

дослідження; аналізі, оцінці та порівнянні отриманих наукових результатів з результатами інших дослідників і якісному формулюванні отриманих висновків. Наукові дослідження виконано з використанням сучасних математичних методів, відповідно підібрано програмне забезпечення.

Отримані результати корелюються з відомими раніше, що підтверджує обґрунтованість наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертаційній роботі.

Достовірність результатів досліджень.

Про достовірність отриманих результатів свідчить їх взаємоузгодженість, відповідність літературним даним, кореляція теоретичних розрахунків з результатами експериментальних досліджень, одержання патентів України на корисну модель і позитивних результатів дослідно-промислових випробувань. Проведення дослідно-промислових випробувань технологій нових модифікованих жирів для кондитерських виробів, а саме етилових ефірів стеаринової кислоти та натрієвої солі рициноїлгліцину підтверджено актами від ТОВ «АЛЕОЛ».

До основних наукових результатів дисертації, що отримані вперше, слід віднести наступне:

– експериментально підтверджено доцільність використання етилстеарату як нової альтернативи какао-масла. Доведено, що при вживанні жирних кислот у формі етилових ефірів в кількості 30% від добової норми, токсичне навантаження на організм відсутнє;

– доведено ефективність використання гідроксиолеїнової кислоти як гідрофобної складової поверхнево-активних речовин з антимікробними властивостями – похідних ациламінокислот;

– встановлено методом рентгеноструктурного аналізу та диференційно-скануючої калориметрії, що суміші какао-масла та етилстеарату не утворюють твердих розчинів та евтектик, а надлишок одного із компонентів в суміші призводить до переходу іншого компонента в аморфний стан;

В дисертаційній роботі набуло подальшого розвитку:

– удосконалення технології етилових ефірів жирних кислот;

– удосконалення технології поверхнево-активних речовин на основі амінокислот.

Значимість отриманих результатів для науки і практичного використання.

Наукова значимість отриманих результатів полягає у створенні нових модифікованих жирів для кондитерських виробів щодо покращення їх безпеки і якості.

Практична значимість одержаних результатів для олієжирової галузі полягає в удосконаленні технології модифікування і використанні таких жирів. Запропоновано нове технологічне рішення для етерифікації жирних кислот за рахунок використання цеолітів типу NaA, які дозволили видаляти побічний продукт реакції (воду). Доведено, що вміст етилстеарату в кількості 16% мас. в шоколадній масі дозволить виготовляти кондитерські вироби за спрощеною технологією і умовами зберігання. Встановлені раціональні параметри процесу амонілізу рицинової олії з натрієвою сіллю гліцину при використанні нового каталізатору процесу – цеолітів типу NaX. Технологічні рішення, що представлені в дисертаційній роботі, запатентовані. На одержані за удосконаленою технологією модифіковані жири – етилові ефіри жирних кислот – розроблені та затверджені в установленому порядку Технічні умови ТУ У 20.5-1225000194-001:2019 «Жири модифіковані рослинні кондитерські, кулінарні, хлібопекарські та для молочної промисловості», які внесені до Базису нормативних документів України. Запропоновано технологічні схеми виробництва нових модифікованих жирів та розраховано важливі технологічні параметри виробничих процесів. Отримано 3 патенти України на корисну модель: № 141076 «Застосування ефіру стеаринової кислоти як кондитерського жиру в шоколаді та шоколадних виробах»; №143173 «Спосіб одержання етилових ефірів жирних кислот»; №143992 «Застосування натрієвої солі рициноілгліцину як антимікробного компонента в косметичних засобах та продуктах харчування».

Результати дисертаційної роботи опочатковано при виробництві дослідно-промислових партій етилових ефірів стеаринової кислоти та натрієвої солі рициноілгліцину в промислових умовах ТОВ «АЛЕОЛ»; запроваджено в

навчальний процес кафедри технології жирів та продуктів бродіння НТУ «ХП» і в тому числі в дипломних роботах студентів.

Повнота викладення результатів досліджень в опублікованих працях.

Основні положення та результати дисертаційної роботи достатньо повно опубліковано в 20 наукових працях, з яких: 3 статті у наукових фахових виданнях України; 5 – у закордонних наукових виданнях; 3 – патенти України на корисну модель; 9 – у матеріалах конференцій. Наведений у публікаціях матеріал повністю відображає результати та наукові положення дисертаційної роботи.

Опубліковані матеріали повністю відображають зміст дисертації та відповідають вимогам пункту 11 Порядку проведення експерименту з присудження ступеня доктора філософії, Затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 6 березня 2019 р. № 167.

Оцінка змісту дисертаційної роботи:

Дисертаційна робота Гаврюшенко Катерини Олександрівни складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел, 3 додатків.

У вступі обґрунтовано актуальність та доцільність обраної тематики дисертаційної роботи; сформульовано її мету і завдання; визначено об'єкт, предмет і методи дослідження; сформульовано наукову новизну та практичне значення отриманих результатів; зазначено особистий внесок здобувача. Наведено відомості щодо апробації результатів дисертації, публікацій, структури та обсягу роботи.

У першому розділі виконано аналіз науково-технічних та патентних джерел інформації щодо сучасних тенденцій в галузі модифікування жирової сировини. Приділено увагу як традиційним так і альтернативним методам модифікування. Зосереджено увагу на значенні жирів та жирних кислот в харчуванні людини. Розглянуто особливості кристалізації жирів. Обґрунтовано доцільність створення нових модифікованих жирів оздоровчого призначення за реакціями етанолізу та амонолізу жирів. На основі аналізу науково-технічних та патентних джерел інформації визначено основні напрямки досліджень дисертаційної роботи.

У другому розділі зазначено загальну схему досліджень, наведено перелік та характеристики основних і допоміжних матеріалів, методики проведення основних експериментів та аналізів одержаних продуктів.

Третій розділ присвячено удосконаленню технологій модифікування жирів для кондитерських виробів, а саме технології етерифікування стеаринової кислоти етиловим спиртом та технології амонолізу рицинової олії натрієвою сіллю гліцину.

Удосконалено технологію етерифікації жирних кислот, що виражається в новому технологічному рішенні – видаленні побічного продукту реакції (води) в результаті випаровування азеотропної суміші етиловий спирт – вода, яка у вигляді конденсату зневоднюється за допомогою цеолітів типу NaA. Запропоновано використовувати цеоліти типу NaX, як каталізатор для реакції амонолізу рицинової олії з натрієвою сіллю гліцину. З'ясовано, що обраний гетерогенний каталізатор – цеоліти типу NaX – не зменшує свою активність після трьох циклів використання. Визначено раціональні параметри ведення процесу амонолізу рицинової олії з натрієвою сіллю гліцину в присутності гетерогенного каталізатору – цеолітів типу NaX, а саме температуру та тривалість, що складає 162°C та 270 хв, відповідно.

В четвертому розділі представлені результати досліджень фізико-хімічних, структурно-механічних, мікробіологічних та фізіологічних властивостей нових модифікованих жирів та шляхи їх використання в харчовій та інших галузях промисловості. Встановлено, що етилстеарат має: високу твердість (більше 800 г/см), температуру плавлення в точці 33,4 °C, низьку в'язкість, здатний змішуватись з какао-маслом у будь-якому співвідношенні, стійкий до окиснення, не містить транс-ізомерів жирних кислот і не впливає на підвищення ліпопротеїдів низької щільності в крові людини, а тому сприятиме зниженню ризику розвитку серцево-судинних захворювань. З'ясовано, що суміші какао-масла та етилстеарату не утворюють твердих розчинів та евтектик. На основі одержаних показників, вперше запропоновано використання етилових ефірів стеаринової кислоти як альтернативну заміну какао-маслу і його заміникам. Виявлено, що етилстеарат у складі шоколадної маси в кількості 16% від вмісту рецептурних компонентів, блокує міграцію ацилгліцеринів какао-масла (що міститься в какао-продуктах) на поверхню

виробу. Медико-біологічними дослідженнями доведено, що при вживанні впродовж одного місяця етилових ефірів жирних кислот в якості харчового продукту, у кількості 30% від добової норми ліпідів, токсичного навантаження в організмі щурів не спостерігалось. Запропоновано використання натрієвої солі рициноїлгліцину для подовження терміну зберігання харчових продуктів. Визначено мінімальну концентрацію водного розчину натрієвої солі рициноїлгліцину при якій спостерігається антимікробний ефект. Доведено експериментально, що натрієва сіль рициноїлгліцину проявляє ефективні поверхнево-активні властивості.

П'ятий розділ присвячений удосконаленню технологій нових модифікованих жирів для кондитерських виробів, а саме етилових ефірів стеаринової кислоти та натрієвої солі рициноїлгліцину. Представлено розроблені технологічні схеми виробництва. Надано техніко-економічна оцінка виробництва модифікованих жирів – етилстеарату та натрієвої солі рициноїлгліцину.

Висновки до розділів та за результатами роботи сформульовані достатньо чітко та відповідають змісту задач, поставлених в дисертаційній роботі.

Список використаних джерел досить повний і охоплює сучасні вітчизняні та зарубіжні публікації із 180 найменувань (з них 106 – іноземних) та містить в собі перелік публікацій за темою дисертації Гаврюшенко К.О.

Дисертаційна робота містить достатню кількість графіків, фотографій, схем, які ілюструють викладений матеріал.

Анотація відображає основний зміст дисертації та достатньо повно розкриває наукові результати та практичну цінність роботи.

Академічна доброчесність

Порушень академічної доброчесності (академічного плагіату, само плагіату, фальсифікації) в дисертації та наукових працях, у яких висвітлені основні наукові результати дисертаційного дослідження Гаврюшенко К.О., не виявлено.

Недоліки та зауваження до дисертаційної роботи:

1. В розділі 3 «Технологія одержання нових модифікованих жирів» здобувачем надано параметри (мольне співвідношення, час, температура)

проведення реакцій етерифікації жирних кислот та амонілізу рицинової олії натрієвою сіллю, але не наведено обґрунтування такого вибору.

2. Результати аналізу відповідності рициноїлгліцину заявленому класу речовин методом ІЧ-спектроскопії, які представлено в розділі 3 «Технологія одержання нових модифікованих жирів», бажано надати в розділі 4 «Дослідження властивостей нових модифікованих жирів та шляхи їх використання» та пояснити з якою метою спектр рициноїлгліцину порівняно зі спектром вазелінової олії.

3. В розділі 3 в табл. 3.2 задля пошуку раціональних параметрів амонілізу рицинової олії натрієвою сіллю гліцину методом математичного планування експерименту, наведені дані, а саме рівні та інтервали варіювання факторів. Здобувачем не наведено обґрунтування вибору рівня та інтервалів варіювання температур та тривалості ведення процесу.

4. В розділі 4 методом диференційно-скануючої калориметрії вивчено показники плавлення та кристалізації етилстеарату при швидкостях нагрівання та охолодження $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ й $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$. Недостатньо висвітлено необхідність дослідження кристалізації та плавлення при таких швидкостях, адже існують наукові дослідження щодо раціональних умов ведення процесу ДСК, а саме швидкість $7,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$.

5. В розділі 4 не в повній мірі обґрунтовано використання методики розрахунку малого інтервалу та відстань між площинами (великий інтервал) за формулою Вульфа-Брегга, адже аналіз одержаних результатів, представлений в табл. 4.5 відсутній.

6. Зауваження редакційного характеру:

- в першому розділі «Аналітичний огляд щодо сучасних тенденцій в області модифікування жирової сировини» доцільним було б доповнити викладену інформацію інформацією щодо законодавчих обмежень, введених Європейською Комісією щодо вмісту транс-ізомерів жирних кислот від загального вмісту жиру та 3-монохлоропропандіолу (3-MCPD), ефірів жирних кислот 3-MCPD та складних ефірів жирних кислот гліцидолу при виробництві харчових продуктів в Європейському Союзі, згідно Резолюцій, які прийнято Європейським Парламентом

26.10.2016 року та Регламентом комісії ЄС 2020/1322 від 23.09.2020 року, відповідно;

- у другому розділі «Матеріали та методи, що використані в дослідженнях» на схемі організації досліджень (рис. 2.1) з розробки технології пропущені блоки економічної оцінки удосконалених технологій модифікування жирів;

- у другому розділі «Матеріали та методи, що використані в дослідженнях» бажано:

- навести більш докладнішу характеристику стеаринової кислоти;
- додати характеристики та показники використаних цеолітів NaA та NaX;
- перенести методики проведення процесів етерифікації жирних кислот; амонолізу рицинової кислоти з попереднім одержанням натрієвої солі амінооцтової кислоти; розрахунку ступеня перетворення рицинової олії в натрієву сіль рициноілгліцину за числом нейтралізації; розрахунку критичної концентрації міцелоутворення, які надано в розділі 3 «Технологія одержання нових модифікованих жирів» на сторінках 63, 68, 69 та в розділі 4 «Дослідження властивостей нових модифікованих жирів та шляхи їх використання» на стор.101, відповідно;

- у висновках за розділом 3 «Технологія одержання нових модифікованих жирів» бажано надати раціональні параметри (мольне відношення, температура, час, дозування каталізатору, тощо) ведення процесу за кожною розглянутою і удосконаленою технологією;

- в розділі 4 «Дослідження властивостей нових модифікованих жирів та шляхи їх використання» на стор. 80 надано літературний аналіз поведінки жирів альтернативних какао-маслу в сумішах з какао-маслом та їх властивості. Бажано було б його навести у розділі 1;

- в додатках бажано було б надати копії одержаних патентів України на корисну модель;

- у дисертації при записі результатів вимірювань не вказана, яка їх точність.

7. В дисертаційній роботі присутні неточності в оформленні та друкарські помилки.

Вказані зауваження не впливають на загальну позитивну оцінку виконаної роботи.

ВИСНОВОК

Дисертаційна робота Гаврюшенко Катерини Олександрівни «Нові модифіковані жири для кондитерських виробів. Технологія, властивості, використання» за змістом відповідає спеціальності 181 – Харчові технології. Дисертація є завершеною науково-дослідною роботою, яка вирішує важливу науково-практичну задачу – створення для кондитерської промисловості модифікованих жирів, які позитивно впливають на здоров'я людини і можуть вироблятися з вітчизняної сировини. Дисертаційна робота відповідає вимогам пунктів 10, 11, 12 Порядку проведення експерименту з присудження ступеня доктора філософії, Затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 6 березня 2019 р. № 167, а здобувач Гаврюшенко Катерина Олександрівна, заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 181 – Харчові технології.

Офіційний опонент,
кандидат технічних наук, доцент,
учений секретар
Українського науково-дослідного інституту
олій та жирів НААН

Тетяна МАТВЄЄВА

Підпис Матвєєвої Т.В. засвідчую:
кандидат технічних наук,
директор
Українського науково-дослідного інституту
олій та жирів НААН



Павло ПЕТИК

« 20 » квітня 2021 р.

Відбив надійшов « 21 » 04. 2021 р.
Вчений секретар спец. ради
проф. Савченко