

УДК 665:664.3

# ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ДІАЦИЛГЛІЦЕРИНІВ НА ПОЛІМОРФНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ У ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ЖИРОВИХ СИСТЕМАХ

**П. О. Некрасов**

Кандидат технічних наук, доцент\*

Контактний тел.: (057) 707-64-95

E-mail: nekrasov2007@gmail.com

**О. В. Подлісна**

Аспірант\*

Контактний тел.: (057) 707-64-95

E-mail: podlesnayalena@rambler.ru

\*Кафедра технології жирів та продуктів бродіння

Національний технічний університет «Харківський

політехнічний інститут»

вул. Фрунзе, 21, м. Харків, Україна, 61002

*Методами рентгеноструктурного аналізу та диференційної скануючої калориметрії доведено, що введення діацилгліцеринів до складу харчових жирових продуктів, зокрема маргаринів, інгібує процес  $\beta'$ → $\beta$  поліморфних перетворень. Розроблено математичну модель, яка дозволяє кількісно описати вказаний вплив*

*Ключові слова: діацилгліцерини, поліморфна форма, функціональні продукти*

*Методами рентгеноструктурного аналізу та диференціальної скануючої калориметрії доказано, что ввод диацилглицеринов в состав пищевых жировых продуктов, в частности маргаринов, ингибирует процесс  $\beta'$ → $\beta$  полиморфных превращений. Разработана математическая модель, позволяющая количественно описать указанное влияние*

*Ключевые слова: диацилглицерины, полиморфная форма, функциональные продукты*

*By means of X-ray diffraction and differential scanning calorimetry it was proved that the introduction of diacylglycerols to the fat foodstuffs, particularly margarines, inhibits  $\beta'$ → $\beta$  polymorphic transition process. Mathematical model was developed which makes it possible to describe the influence quantitatively*

*Key words: diacylglycerols, polymorphic form, functional products*

Створення жирових продуктів функціонального призначення, безпечних у споживанні, для олійно-жирової промисловості України є одним з перспективних напрямків її інноваційного розвитку. Тому розробка нових підходів, методології програмування і моделювання властивостей багатокомпонентних рецептурних сумішей є актуальним завданням, рішення якого буде сприяти підвищенню якості харчових продуктів нового покоління.

В свою чергу процеси поліморфних перетворень в жирах відіграють важливу роль при виробництві та зберіганні олійно-жирових продуктів.

У теперішній час вивченню процесів поліморфних перетворень традиційної жирової сировини у складі харчових емульсійних систем приділяється значна увага [1–3]. Проте бракує інформації щодо особливостей перебігу вказаних процесів у відповідних продуктах, збагачених діацилгліцерином (ДАГ), що мають функціональні та лікувально-профілактичні властивості.

Мета роботи полягала у визначенні строків і режимів зберігання харчових продуктів, що мають різний вміст діацилгліцеринів. Для цього попередньо було проведено математичне планування експерименту з наступним моделюванням методом поверхонь відклику. Експериментальна частина полягала в тому, що зразки маргаринів досліджувалися методами рентгеноструктурного аналізу, а також диференційної скануючої калориметрії для одержання якісних і кількісних даних про поліморфні перетворення метастабільної  $\beta'$  у стабільну  $\beta$  форму кристалів, які відбуваються в зазначених жирових системах, при заданих значеннях предикторів – вмісту діацилгліцеринів, температурі і терміну зберігання. Функцією відклику було обрано вміст у зразках  $\beta'$  поліморфної модифікації кристалів жиру, яка обумовлює високі споживчі та технологічні властивості маргаринової продукції: консистенцію, текстуру, колір, зовнішній вигляд, здатність до намазування, смак і стабільність емульсії.

Кристали  $\beta'$  форми являють собою дрібні, тонкі, голчасті утворення довжиною до 1 мікрона. Як правило, вони упаковані в щільні, дрібнозернисті, жорсткі структури у вигляді дрібнокомірчастої тривимірної мережі, яка здатна утримувати велику кількість рідкого жиру. Домінування в маргарині зазначеної поліморфної форми забезпечує продукт гладку поверхню, однорідну структуру, пластичність, поліпшений смак і аромат, створює приємні відчуття в роті [4].

В той же час утворення великої кількості  $\beta$  форми кристалів у маргарині сприяє різкому погіршенню його споживчих якостей, зокрема виникає виражена зернистість, відбувається відділення рідкого жиру і т.д. [4].

Стосовно до процесу, що досліджується, було обрано функцію відклику, яка мала вигляд поліному другого ступеня:

$$C(\beta') = b_0 + b_1 \cdot f + b_{11} \cdot f^2 + b_2 \cdot t + b_{22} \cdot t^2 + b_3 \cdot \tau + b_{33} \cdot \tau^2 + b_{12} \cdot f \cdot t + b_{13} \cdot f \cdot \tau + b_{23} \cdot t \cdot \tau \quad (1)$$

де  $C(\beta')$  – вміст  $\beta'$  поліморфної форми, %;  $f$  – вміст ДАГ, % мас.;  $b_0$  – константа;  $t$  – температура зберігання, °C;  $\tau$  – термін зберігання, тижні;  $b_1, b_{11}, b_2, b_{22}, b_3, b_{33}, b_{12}, b_{13}, b_{23}$  – коефіцієнти для кожного елементу полінома.

В роботі використано центральний композиційний ротатбельний план, що найбільш підходить для обраного методу [5].

Для досліджень готувалися м'які маргарини, що мали жирність 80 %. У їхній рецептурі рослинні жири, зокрема соняшникова та пальмова олії, містили від 0 до 80 % мас. діацилгліцеринів. Склад жирової основи зазначених маргаринів представлено на рис. 1.

Ідентифікацію поліморфних форм у зразках маргаринів здійснювали за малими інтервалами кристалічних структур, які встановлювались методом дифракції рентгенівського випромінювання. Для проведення рентгеноструктурних досліджень використовували дифрактометр ДРОН-3М. Інструментальні параметри були наступні. Випромінювання  $\text{Cu} - \text{K}\alpha$ ,  $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ , напруга – 30 кВ, струм – 30 мА. Система  $\Theta - 2\Theta$ . Початковий кут ( $2\Theta$ ) – 15°, кінцевий кут ( $2\Theta$ ) – 30°, крок – 0,05°, час вимірювання – 5 секунд.

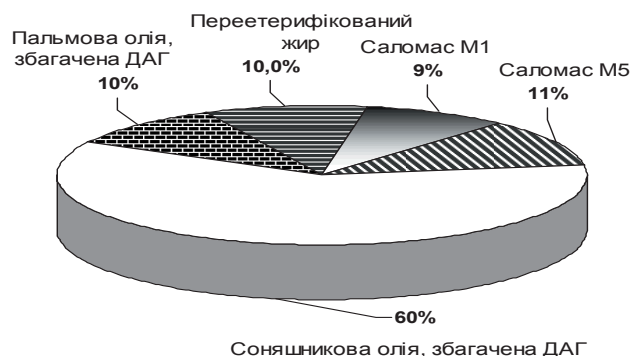


Рис. 1. Склад жирової основи м'яких маргаринів

Вміст  $\beta'$  поліморфної модифікації визначався методом диференційної скануючої калориметрії. Для цього використовувався прибор Jade DSC (PerkinElmer, США). Зразок зіставлення –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Калібровку прибору було виконано за індієм (In). Камера продувалася азотом для запобігання окиснення зразків. На

підставі отриманих термограм визначались значення ентальпій плавлення відповідних поліморфних форм. Кількість  $\beta'$  форми в кожному зразку розраховувалась, виходячи з наведеного виразу:

$$C(\Gamma) = \frac{\Delta H_{\beta'}}{\Delta H_{\beta} + \Delta H_{\beta'}} \cdot 100, \quad (2)$$

де  $C(\beta')$  – вміст  $\beta'$  форми в зразку, %;  $\Delta H_{\beta'}$  і  $\Delta H_{\beta}$  – площі піків (ентальпії) плавлення  $\beta'$  і  $\beta$  поліморфних форм відповідно.

При складанні матриці планування експерименту значення предикторів варіювали в наступних діапазонах: вміст ДАГ по відношенню до загальної маси зразків – від 0 до 44,8 % (максимальне значення обумовлене рецептурою маргаринів); температура зберігання – від 5 °C до 25 °C; термін зберігання – від 1 до 12 тижнів.

Матрицю планування та отримані експериментальні значення функції відклику (середні значення 3-х паралельних досліджень) представлено в табл. 1.

Обробку даних, наведених в табл. 1, було виконано за допомогою пакета Statistica 9 (StatSoft, Inc.). В результаті було отримано рівняння моделі, яке описує факторний простір залежності вмісту  $\beta'$  поліморфної форми від кількості ДАГ, температури та терміну зберігання дослідних зразків маргарину:

$$C(\beta') = 61,852 + 1,586 \cdot f - 0,021 \cdot f^2 + 0,750 \cdot t - 0,070 \cdot t^2 - 2,224 \cdot \tau + 0,033 \cdot \tau^2 + 0,019 \cdot f \cdot t + 0,017 \cdot f \cdot \tau - 0,101 \cdot t \cdot \tau \quad (3)$$

Для перевірки значущості коефіцієнтів регресії було побудовано діаграму Парето, яку представлено на рис. 2 (L – лінійний ефект, Q – квадратичний ефект).

Таблиця 1

Матриця планування та функція відклику

Номер досліджу	Вміст ДАГ, f		Температура зберігання, t		Термін зберігання, $\tau$		Вміст $\beta'$ поліморфної форми $C(\beta')$ , %
	Код. рівень	% мас.	Код. рівень	°C	Код. рівень	Тижні	
1	-1	9,1	-1	9	-1	3,2	67
2	-1	9,1	-1	9	+1	9,8	51
3	-1	9,1	+1	21	-1	3,2	50
4	-1	9,1	+1	21	+1	9,8	25
5	+1	35,7	-1	9	-1	3,2	91
6	+1	35,7	-1	9	+1	9,8	77
7	+1	35,7	+1	21	-1	3,2	79
8	+1	35,7	+1	21	+1	9,8	58
9	-1,682	0,0	0	15	0	6,5	35
10	+1,682	44,8	0	15	0	6,5	81
11	0	22,4	-1,682	5	0	6,5	78
12	0	22,4	+1,682	25	0	6,5	45
13	0	22,4	0	15	-1,682	1,0	86
14	0	22,4	0	15	+1,682	12,0	53
15	0	22,4	0	15	0	6,5	69
16	0	22,4	0	15	0	6,5	67
17	0	22,4	0	15	0	6,5	69
18	0	22,4	0	15	0	6,5	68

Аналіз даних, представлених на рис. 2, показує, що усі колонки перетинають вертикальну лінію, що є 95 % довірчою ймовірністю. Таким чином, можна зробити висновок, що всі коефіцієнти регресії (3) значущі.

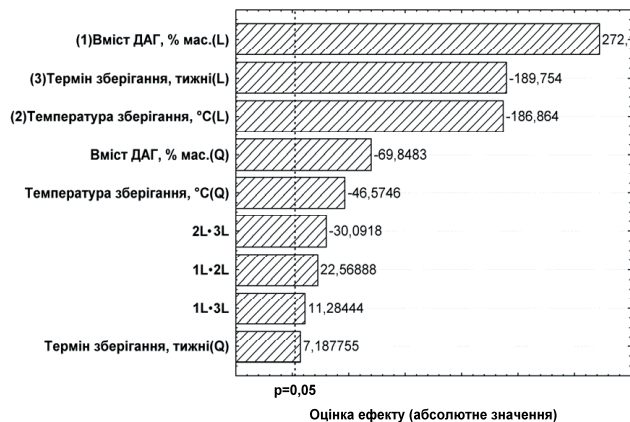


Рис. 2. Діаграма Парето

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
(1) Вміст ДАГ, % мас. (L)	2625,608	1	2625,608	3459,568	0,0001
Вміст ДАГ, % мас. (Q)	174,622	1	174,622	230,087	0,0022
(2) Температура зберігання, °C (L)	1227,615	1	1227,615	1617,537	0,0009
Температура зберігання, °C (Q)	78,275	1	78,275	103,137	0,0025
(3) Термін зберігання, тижні (L)	1265,975	1	1265,975	1668,082	0,0007
Термін зберігання, тижні (Q)	1,586	1	1,586	2,089	0,0042
1L · 2L	18,000	1	18,000	23,717	0,0031
1L · 3L	4,500	1	4,500	5,929	0,0039
2L · 3L	32,000	1	32,000	42,164	0,0028
Похибка	6,072	8	0,759		
Загальна сума квадратів	5420,500	17			

Коефіцієнт кореляції R<sup>2</sup> = 0,991

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

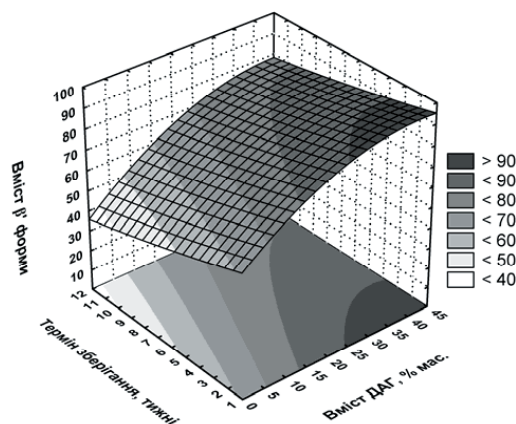
На рис. 3 та 4 представлено в графічному вигляді описуємий поліномом (3) сукупний вплив кількості ДАГ та відповідно терміну і температури зберігання

на величину вмісту β' поліморфної форми кристалів у зразках маргарину.

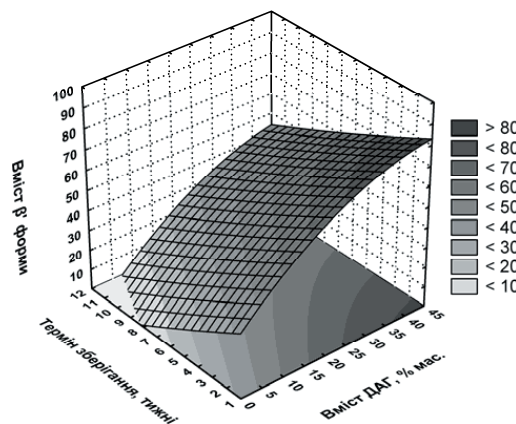
Необхідно відзначити, що згідно даним рентгено-структурного аналізу всі свіжоприготовлені маргарини містили кристали жиру, що знаходились практично на 100 % в β' поліморфній формі.

Однак при зберіганні зразків спостерігалось зменшення зазначеного показника за рахунок перетворення метастабільної β' форми кристалів у стабільну β форму.

Як можна спостерігати (рис. 3) введення діацилгліцеринів суттєво інгібує даний процес: наприклад, у випадку зберігання при температурі 5 °C зразків маргарину, до складу яких входило 15 % мас. ДАГ, на 12 тижні вміст β' форми знаходився на рівні 70 %, а для зразків без ДАГ цей показник був удвічі меншим.



а)

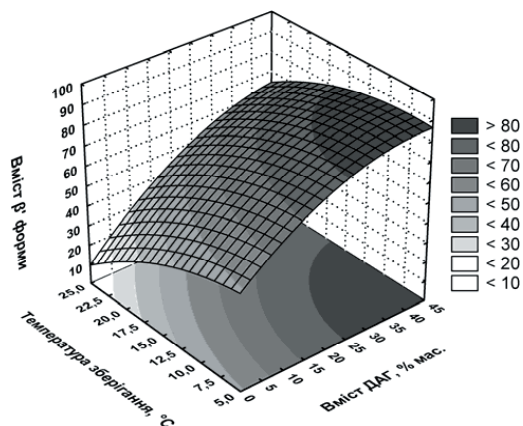


б)

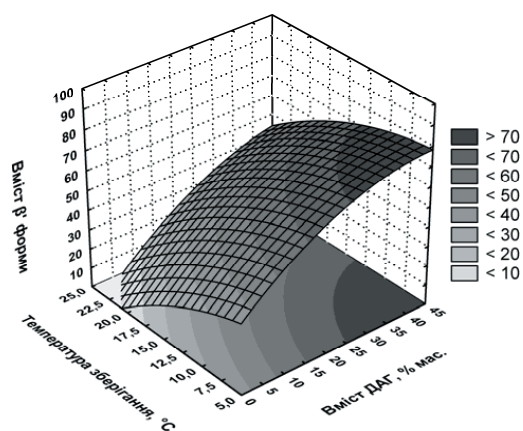
Рис. 3. Залежність вмісту β' форми кристалів у зразках маргаринів від кількості ДАГ та терміну зберігання (а – температура зберігання 5 °C, б – температура зберігання 25 °C)

Крім того, зберігання при температурі 25 °C маргаринів, до складу яких не вводилися олії, збагачені ДАГ, привело до того, що на 8 тижні β' форма повністю перейшла в β форму.

Разом з тим, зразки, що містили більш 25 % мас. ДАГ, за цей час зберегли не менш 60 % β' форми кристалів жиру (рис. 3).



а)



б)

Рис. 4. Залежність вмісту  $\beta'$  форми кристалів у зразках маргаринів від кількості DAG та температури зберігання (а – термін зберігання 6 тижнів, б – термін зберігання 12 тижнів)

За 6 тижнів зберігання зразки, що не мали у своїй жировій основі діацилгліцеринів, в інтервалі температур від 5 до 25 °C зберегли частку  $\beta'$  форми в кількостях відповідно від 35 % до 10 % (рис. 4). У той же час зразки, що містили 25 % мас. DAG, у зазначеному інтервалі температур зберігання мали частку  $\beta'$  форми від 88 % до 66 %. Подальше підвищення вмісту DAG, як видно з рис. 4, веде до ще більшого інгібування

процесу поліморфних перетворень. Наприклад, при максимальному вмісті DAG – 44,8 % мас. (обумовлено рецептурою маргаринів) – на 12 тижні зберігання при 20 °C у зразках міститься 45 %  $\beta'$  форми. При аналогічних умовах у зразках, отриманих за традиційною рецептурою,  $\beta'$  форма повністю трансформується в стабільну  $\beta$  форму.

## Висновки

Методами рентгеноструктурного аналізу та диференційної скануючої калориметрії із застосуванням математичної обробки отриманих результатів встановлено, що введення діацилгліцеринів до складу харчових жирових продуктів, зокрема маргаринів, сприяє інгібуванню процесу  $\beta' \rightarrow \beta$  поліморфних перетворень. Особливо яскраво зазначений ефект проявляється в зразках, збагачених діацилгліцерином на 25 % і вище. Розроблена математична модель дозволяє прогнозувати один з основних факторів, що визначають строк придатності до вживання маргаринів функціонального призначення – вміст у них  $\beta'$  форми кристалів при заданих рецептурах, температурі та терміні зберігання.

## Література

- Herrera M.L. Effect of processing conditions on crystallization kinetics of a milk fat model system / M.L. Herrera, R.W. Hartel // *JAOCS*. – 2000. – Vol. 77, №11. – P. 1177–1188.
- Yuping Shi. Crystal morphology, microstructure, and textural properties of model lipid systems / Shi Yuping, Liang Baomin, R. W. Hartel // *JAOCS*. – 2005. – Vol. 82, №6. – P. 399–408.
- Coupland J.N. Crystallization in emulsions / J. N. Coupland // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. – 2002. – Vol. 7, №5–6. – P. 445–450.
- 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.
- 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.