

ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДУ ЖИРОВИХ СИСТЕМ НОВОГО ПОКОЛІННЯ

Некрасов П. О., Гудзь О. М., Некрасов О. П., Березка Т. О.

1. Вступ

Сучасні вимоги до підвищення якості та безпеки харчових продуктів обумовлюють вдосконалення існуючих та розробку нових технологій. Зокрема, розробляються біокаталітичні технології синтезу ліпідних систем, збагачених омега-3 поліненасиченими жирними кислотами [1]. Здійснюються дослідження щодо отримання пребіотичних і синбіотичних емульсійних жирових систем та сироватково-рослинних напоїв оздоровчого призначення [2, 3].

Ще одним напрямом підвищення якості харчових продуктів є вирішення проблеми мінімізації в їх складі вмісту транс-ізомерів жирних кислот. На сьогодні ринок України заповнений харчовими продуктами на основі жирів, які виробляється методом часткової гідрогенізації і внаслідок чого мають у своєму складі високий вміст транс-ізомерів жирних кислот. У той же час результати сучасних нутриціологічних досліджень показують наявність зв'язку між споживанням вказаних жирів та порушенням в організмі роботи ферментів, клітинних мембран, збільшенням рівня холестерину в крові та підвищенням ризику серцево-судинних захворювань [4, 5]. Транс-ізмери не тільки не перетворюються в звичайні метаболіти цис-кислот, але й впливають на ефективність їхнього утворення [6]. Наприклад, із транс-транс-лінолевої кислоти не формується арахідонова кислота – найважливіший компонент біологічних мембран і попередник дуже потрібних організмові регуляторних речовин – ейкозаноїдів. Більш того, транс-ізмери у великих кількостях зменшують швидкість утворення арахідонової кислоти з цис-цис-лінолевої [7]. Вживання надмірної кількості транс-ізомерів призводить до дефіциту незамінних жирних кислот в організмі.

Тому розробка технології виробництва жирових систем з мінімальним вмістом транс-ізомерів є актуальним завданням.

2. Об'єкт дослідження та його технологічний аудит

Об'єктом даного дослідження є рецептурний склад олеогелів як жирових систем нового покоління.

Для проведення досліджень як вихідну сировину використовували наступні жирові інгредієнти: високоолеїнову соняшникову олію, що виконувала роль постачальника мононенасичених жирних кислот, бджолиний віск, трипальмітин та моноацилгліцерини. Особливістю зазначених рецептурних компонентів є практично повна відсутність у їхньому складі транс-ізомерів жирних кислот.

Одним з найбільш проблемних місць технології олеогелів є їх термостабільність, яка суттєво впливає на параметри виробництва, транспортування, а також на умови і терміни зберігання.

Для виявлення залежності між коефіцієнтом термостабільності та рецептурним складом олеогелів проводився технологічний аудит, метою якого було визначення взаємозв'язку між вказаними параметрами.

Отримані залежності дозволили встановити раціональний вміст інгредієнтів олеогелів.

3. Мета та задачі дослідження

Мета дослідження – оптимізувати компонентний склад жирових систем нового покоління.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні завдання:

1. Розробити математичну модель, яка встановлює взаємозв'язок між коефіцієнтом термостабільності олеогелів та їх компонентним складом.

2. Визначити раціональний вміст бджолиного воску, трипальмітину та моноацилгліцеринів, який забезпечує максимальні значення коефіцієнта термостабільності досліджуваних жирових систем.

4. Дослідження існуючих рішень проблеми

Одним із перспективних напрямків вирішення проблеми зниження вмісту транс-ізомерів в харчових продуктах є створення жирових систем нового покоління, а саме олеогелів. Олеогель є колоїдною системою, де дисперсійним середовищем є олія, а дисперсною фазою – складні органічні сполуки ліпідної природи, зокрема неповні ацилгліцерини, воски, жирні кислоти, стероли та інші.

Аналіз сучасних наукових праць показав, що важливим фактором при розробці технології виробництва олеогелів є обґрунтування природи інгредієнтів дисперсної фази та їх співвідношення. Наприклад, в роботі [8] було виконано порівняльний аналіз використання низки восків як дисперсної фази для олеогелів, які застосовувались у складі морозива. Результати досліджень показали, що олеогелі на основі воску з рисових висівок забезпечують кращу структуру і підвищену термостабільність морозива в порівнянні з олеогелями на основі карнаубського або канделильського восків. В роботі [9] доведено, що бджолиний віск у порівнянні з іншими восками забезпечує олеогелям найкращі адгезійні та когезійні властивості. Ці висновки підтверджуються подальшими дослідженнями [10], в яких показано ефективність застосування олеогелів на основі бджолиного воску як заміника тваринного жиру у складі харчових систем. На думку авторів робіт [11, 12], введення до складу олеогелів моноацилгліцеринів в кількості до 7 % дозволяє отримувати жирові системи, які будуть мати текстурні та термічні властивості м'яких маргаринів, проте на відміну від останніх не будуть містити транс-ізомерів жирних кислот. Результати дослідження [13] довели взаємозв'язок між умовами кристалізації та формуванням структури олеогелів на основі моноацилгліцеринів. В роботі [14], показано, що взаємодія трипальмітину з восками сприяє утворенню в олеогелях тривимірної кристалічної структури з поліпшеними термомеханічними властивостями. Вивченню впливу бінарних сумішей гелеутворювачів на властивості жирових систем присвячено низку робіт. Зокрема, в роботі [15] досліджено сумісну дію β -ситостеролу та стеаринової кислоти на мікроструктуру, текстуру та теплофізичні властивості олеогелів, дисперсійним середовищем яких було обрано соняшникову олію. Взаємодію між лецитином, моноацилгліцеринами та фітостеролами у складі олеогелів проаналізовано відповідно у

роботах [16, 17]. У роботах інших авторів [18] за допомогою використання методів кріоскануючої електронної мікроскопії та Раман-спектроскопії встановлено синергетичний ефект восків та лецитину при формуванні структури олеогелів. Застосування тернарних сумішей гелаторів дозволить розширити діапазон властивостей олеогелів та підібрати ліпідну систему із заданими характеристиками для кожного харчового продукту [19].

Таким чином, результати теоретичних і експериментальних досліджень проблеми конструювання олеогелів показали перспективність використання восків, моноацилгліцеринів та трипальмітину як гелеутворювачів та їх комплексного застосування у складі жирових систем. Поряд з цим, в теперішній час бракує науково-обґрунтованих підходів до розробки технологій вказаних багатокомпонентних жирових систем. Одним із перших кроків в цьому напрямку є оптимізація їх рецептурного складу.

5. Методи дослідження

Для оптимізації складу олеогелів було використано методологію поверхні відклику [20]. Вказаний метод є сукупністю математичних та статистичних прийомів, спрямованих на моделювання процесів та знаходження комбінацій експериментальних рядів предикторів з метою оптимізації функції відклику, що в загальному виді описується наступним поліномом:

$$\hat{y}(x, a) = a_0 + \sum_{l=1}^n a_l x_l + \sum_{k=1}^n a_k x_k^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n a_{ij} x_i x_j, \quad (1)$$

де $x \in R^n$ – вектор змінних; a – вектор параметрів.

Визначення невідомих значень вектора параметрів a здійснювалось шляхом застосування алгоритмів регресійного аналізу та мінімізації функціонала відхилення:

$$J(x) = \sum_{i=0}^m \|y_i - \hat{y}(x, a)\|^2, \quad (2)$$

де m – кількість експериментальних даних.

Моделювання та обробку експериментальних даних виконували у середовищі пакета Statistica 10 (StatSoft, Inc., USA).

Метод визначення термостабільності олеогелів ґрунтувався на витримці проб певного розміру і форми при температурі $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$ протягом 2 годин з подальшим встановленням коефіцієнта термостабільності, якій визначався відношенням діаметрів проб до і після термостатування. За кінцевий результат приймалося середнє арифметичне трьох паралельних визначень.

6. Результати досліджень

Критерієм оптимізації складу олеогелів було обрано коефіцієнт їх термостабільності (TS). Незалежними факторами, що варіювались, в експерименті було обрано вміст воску (W, % мас.), вміст трипальмітину (TP, % мас.) та вміст моноацилгліцеринів (MAG, % мас.).

Стосовно олеогелів, які досліджувались, було обрано функцію відклику, яка мала вигляд полінома другого ступеню:

$$TS = b_0 + b_1 \cdot W + b_{11} \cdot W^2 + b_2 \cdot TP + b_{22} \cdot TP^2 + b_3 \cdot MAG + b_{33} \cdot MAG^2 + b_{12} \cdot W \cdot TP + b_{13} \cdot W \cdot MAG + b_{23} \cdot TP \cdot MAG, \quad (3)$$

де TS – коефіцієнт термостабільності; b_0 – константа; $b_1, b_{11}, b_2, b_{22}, b_3, b_{33}, b_{12}, b_{13}, b_{23}$ – коефіцієнти для кожного елемента полінома; W – вміст воску, % мас.; TP – вміст трипальмітину, % мас.; MAG – вміст моноацилгліцеринів, % мас.

В дослідженнях використано центральний композиційний ротатбельний план, який найбільше підходить для обраного методу оптимізації [20]. Вибір рівнів та інтервалів варіювання факторів було здійснено за результатами попередніх експериментів: вміст бджолиного воску і трипальмітину варіювали в межах 0,3–5,0 % мас., а вміст моноацилгліцеринів – в межах 0,1–5,00 % мас.

Матрицю планування та експериментальні значення функцій відклику представлено в табл. 1. Для зменшення впливу систематичних помилок, викликаних зовнішніми умовами, послідовність проведення експериментів було рандомізовано.

Таблиця 1

Матриця планування та функції відклику

Номер досліджу	Вміст воску		Вміст трипальмітину		Вміст моноацилгліцеринів		Коефіцієнт термостабільності
	Кодований рівень	% мас.	Кодований рівень	% мас.	Кодований рівень	% мас.	
1	0	2,65	0	2,65	0	2,55	0,80
2	+1	4,05	-1	1,25	-1	1,1	0,80
3	0	2,65	0	2,65	+1,682	5,0	1,00
4	0	2,65	-1,682	0,3	0	2,55	0,61
5	-1	1,25	-1	1,25	+1	4,0	0,60
6	-1	1,25	-1	1,25	-1	1,1	0,43
7	0	2,65	+1,682	5	0	2,55	0,58
8	-1	1,25	+1	4,05	-1	1,1	0,40
9	0	2,65	0	2,65	-1,682	0,1	0,50
10	-1	1,25	+1	4,05	+1	4,0	0,65
11	+1	4,05	-1	1,25	+1	4,0	0,85
12	+1	4,05	+1	4,05	+1	4,0	0,85
13	+1	4,05	+1	4,05	-1	1,1	0,65
14	0	2,65	0	2,65	0	2,55	0,90
15	0	2,65	0	2,65	0	2,55	0,82
16	+1,682	5	0	2,65	0	2,55	0,80
17	-1,682	0,3	0	2,65	0	2,55	0,35
18	0	2,65	0	2,65	0	2,55	0,80

Для перевірки значущості коефіцієнтів регресії (3) було побудовано діаграму Парето, яку представлено на рис. 1 (L – лінійний ефект, K – квадратичний ефект).

На вказаній діаграмі Парето (рис. 1) наведено стандартизовані коефіцієнти, які відсортовано за абсолютними значеннями. Аналіз даних показує, що

квадратичний ефект вмісту моноацилгліцеринів, лінійний ефект вмісту трипальмітину та ефекти взаємодії параметрів є незначущими, оскільки колонки оцінок зазначених ефектів не перетинають вертикальну лінію, що є 95 %-вою довірчою ймовірністю.

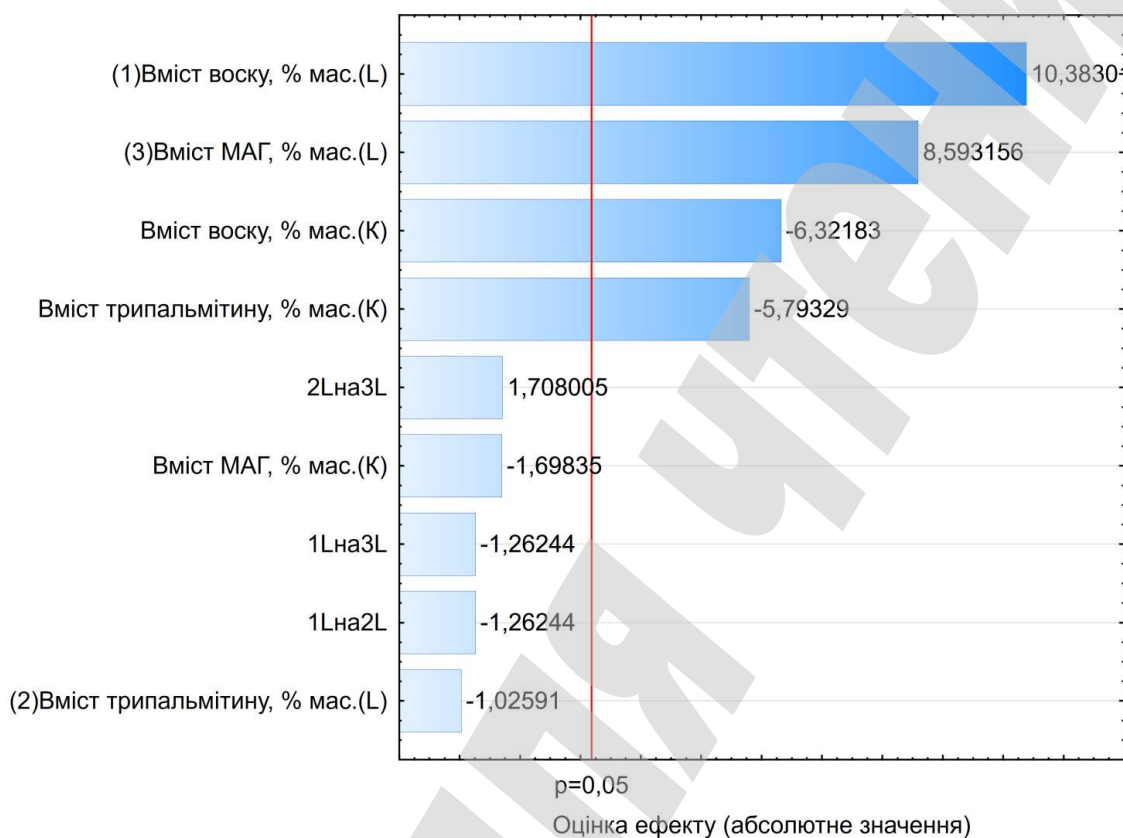


Рис. 1. Діаграма Парето для перевірки значущості коефіцієнтів регресії:
МАГ – моноацилгліцерини

З урахуванням цього вказані члени регресії було еліміновано з моделі. Отримане при цьому рівняння з розрахованими коефіцієнтами має вигляд:

$$TS = 0.080 + 0.282 \cdot W - 0.035 \cdot W^2 - 0.004 \cdot TP + 0.076 \cdot MAG. \quad (4)$$

Адекватність розробленої моделі перевіряли 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	2	3	4	5	6
(1)Вміст воску, % мас. (L)	0,244362	1	0,244362	107,8069	0,001906
Вміст воску, % мас. (K)	0,084373	1	0,084373	37,2236	0,008846

Продовження таблиці 2

1	2	3	4	5	6
Вміст трипальмітину, % мас. (K)	0,070083	1	0,070083	30,9190	0,011475
(3)Вміст МАГ, % мас. (L)	0,167376	1	0,167376	73,8423	0,003313
Утрата узгодженості	0,039392	10	0,003939	1,7379	0,355891
Чиста похибка	0,006800	3	0,002267	—	—
Загальна сума квадратів	0,589850	17	—	—	—
Коефіцієнт детермінації $R^2=0,921$ Скорегований коефіцієнт детермінації $R^2_{adj}=0,898$					

Дані, наведені в табл. 2, зокрема відсутність утрати узгодженості (рівень значущості $p>0,05$) та значення коефіцієнтів детермінації (R^2 і R^2_{adj}), близькі до одиниці, дозволяють зробити висновок, що отримана модель адекватно описує відклик.

Описаний поліномом сукупний вплив вмісту компонентів на термостабільність олеогелів в графічному вигляді представлено на рис. 2–4.

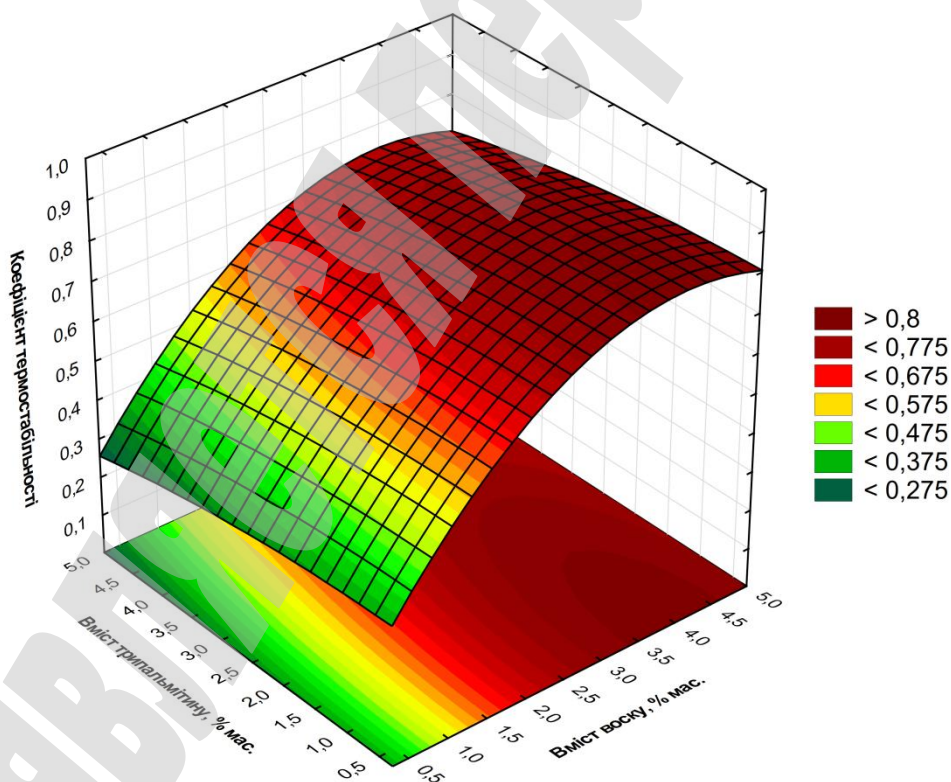


Рис. 2. Залежність коефіцієнта термостабільності олеогелів від вмісту воску та трипальмітину

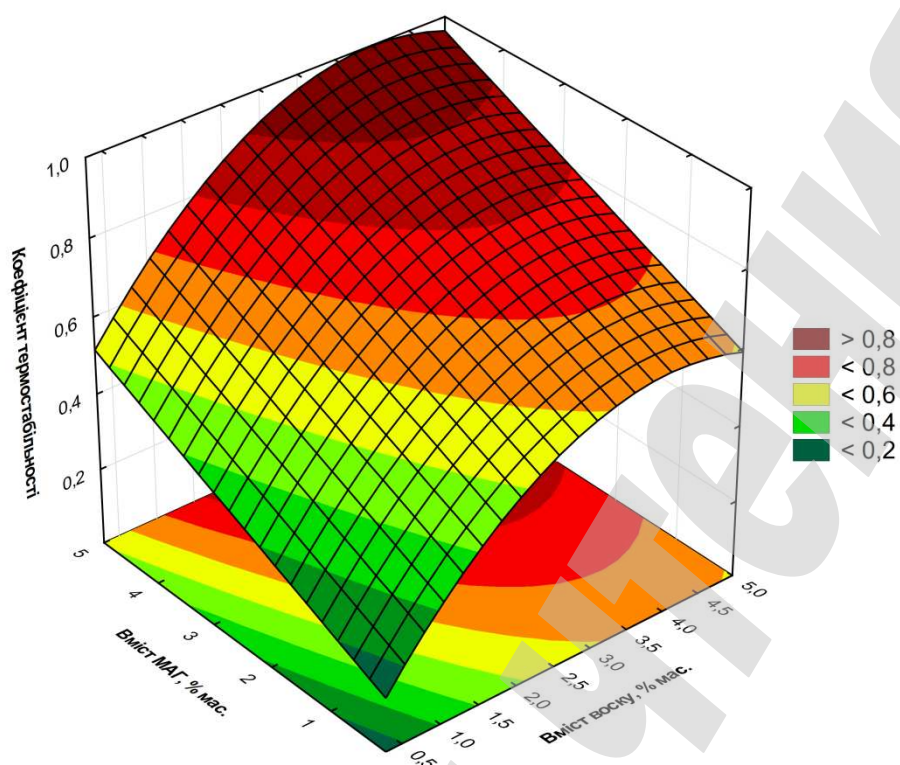


Рис. 3. Залежність коефіцієнта термостабільності олеогелів від вмісту воску та моноацилгліцеринів

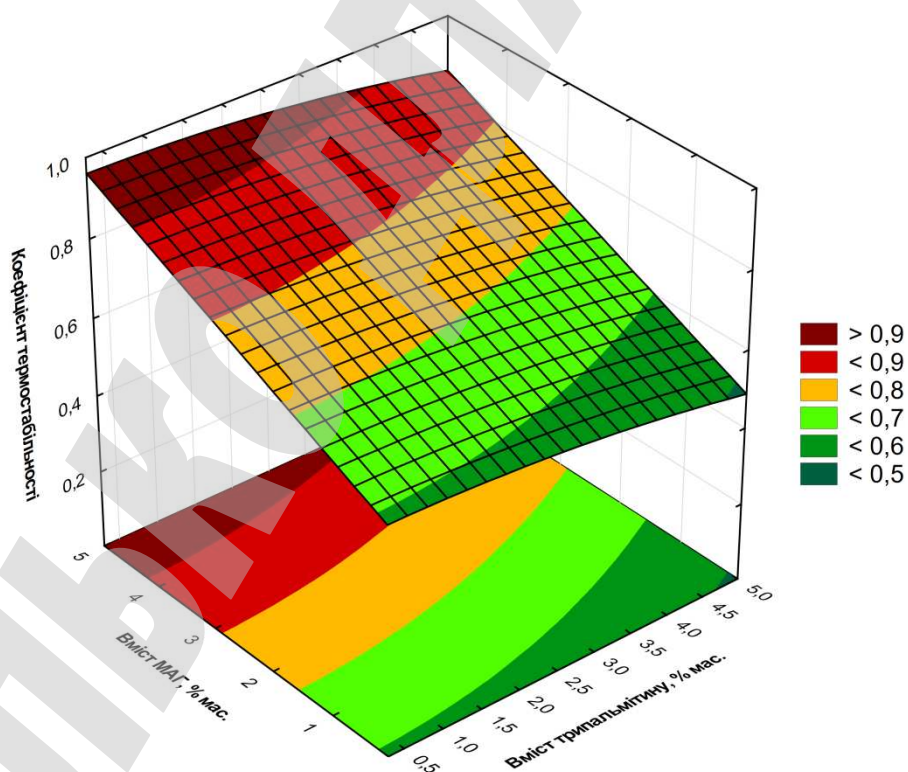


Рис. 4. Залежність коефіцієнта термостабільності олеогелів від вмісту трипальмітину та моноацилгліцеринів

Аналіз отриманих залежностей дозволяє зробити наступні висновки. Збільшення в рецептурі олеогелів вмісту бджолиного воску від 0,30 до 3,30 % мас. обумовлює зростання термостабільності. Подальше підвищення вмісту вказаного компонента не є раціональним, оскільки практично не впливає на відклик. Разом з тим при варіюванні вмісту трипальмітину від 0,30 до 3,10 % мас. спостерігається збільшення термостабільності, а при подальшому підвищенні – зменшення цього показника. В свою чергу, підвищення вмісту моноацилгліцеринів в досліджуваних жирових системах обумовлює монотонне зростання відклику, при цьому максимальні значення коефіцієнта термостабільності відзначаються вже при масовій частці вказаного компонента від 4,0 % та вище.

Вказані висновки підтвердились при детальному дослідженні закономірностей впливу вказаних параметрів шляхом обробки полінома (4) в середовищі Statistica 10, яка дозволила встановити раціональні значення масових часток компонентів олеогелів. Максимальне значення коефіцієнта термостабільності досягалось при наступному вмісті гелаторів: бджолиного воску – 3,27 % мас.; трипальмітину – 3,07 % мас. та моноацилгліцеринів – 4,70 % мас.

7. SWOT-аналіз результатів досліджень

Strengths. До сильних сторін даного дослідження слід віднести математичне моделювання та експериментальне підтвердження результатів щодо раціонального вмісту компонентів жирових систем нового покоління. Отримані дані є науковим підґрунтям для розробки технологічних параметрів промислового виробництва, умов і термінів зберігання, а також транспортування готової продукції.

Weaknesses. До слабких сторін розробленого продукту слід віднести: більш високу собівартість у порівнянні з традиційними жировими системами та слабку поінформованість споживачів про новий продукт та його переваги.

Opportunities. Що стосується можливостей жирових систем нового покоління, то це: у конкурентів в продуктах-аналогах високий вміст шкідливих для здоров'я людини транс-ізомерів жирних кислот, недостатній асортимент олійно-жирової продукції для здорового харчування.

Threats. До загроз при виході нового продукту на споживчий ринок слід віднести:

- можливість появи нових жирових систем з еквівалентними властивостями;
- консерватизм населення;
- зменшення купівельної спроможності споживачів.

На основі SWOT-аналізу запропоновано наступні стратегічні рішення:

- при проведенні маркетингових заходів необхідно зробити акцент на відсутність транс-ізомерів у складі запропонованих жирових систем, що підвищує їх безпечність та харчову цінність;
- доцільно при формуванні ціни орієнтуватись на обмежену купівельну спроможність населення;
- розробити відповідний дизайн упаковки з інформативним маркуванням.

Всі перелічені підходи будуть сприяти підвищенню поінформованості споживачів щодо нових жирових систем і виходу на нові ринки збуту.

8. Висновки

1. Розроблено математичну модель, яка дозволяє, виходячи з даних про компонентний склад олеогелів прогнозувати їх термостабільність. При цьому було застосовано методологію поверхні відклику, а визначення невідомих значень вектора параметрів здійснювалось шляхом застосування алгоритмів регресійного аналізу.

Аналіз отриманих залежностей дозволив зробити висновок, що збільшення в рецептурі олеогелів вмісту бджолиного воску від 0,30 до 3,30 % мас. обумовлює зростання термостабільності. Подальше підвищення вмісту вказаного компонента не є раціональним, оскільки практично не впливає на відклик. Разом з тим при варіюванні вмісту трипальмітину від 0,30 до 3,10 % мас. спостерігається збільшення термостабільності, а при подальшому підвищенні – зменшення цього показника.

2. Визначено раціональні значення масових часток компонентів олеогелів: вміст бджолиного воску 3,27 % мас.; вміст трипальмітину 3,07 % мас. та вміст моноацилгліцеринів 4,70 % мас. При цих значеннях досягається максимальне значення коефіцієнта термостабільності.

Література

1. Kinetics and thermodynamics of biocatalytic glycerolysis of triacylglycerols enriched with omega-3 polyunsaturated fatty acids / Nekrasov P. O. et. al. // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2018. Issue 5. P. 31–36.
2. Optimization of formulation composition of the low-calorie emulsion fat systems / Tkachenko N. et. al. // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2016. Vol. 3, Issue 11 (81). P. 20–27. doi: <http://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.70971>
3. Tkachenko N. A., Nekrasov P. O., Vikul S. I. Optimization of formulation composition of health whey-based beverage // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2016. Vol. 1, Issue 10 (79). P. 49–57. doi: <http://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.59695>
4. Booker C. S., Mann J. I. Trans fatty acids and cardiovascular health: Translation of the evidence base // *Nutrition, Metabolism and Cardiovascular Diseases*. 2008. Vol. 18, Issue 6. P. 448–456. doi: <http://doi.org/10.1016/j.numecd.2008.02.005>
5. Neonatal and fetal exposure to trans-fatty acids retards early growth and adiposity while adversely affecting glucose in mice / Kavanagh K. et. al. // *Nutrition Research*. 2010. Vol. 30, Issue 6. P. 418–426. doi: <http://doi.org/10.1016/j.nutres.2010.06.006>
6. Trans fatty acids in hydrogenated fat inhibited the synthesis of the polyunsaturated fatty acids in the phospholipid of arterial cells / Kummerow F. A. et. al. // *Life Sciences*. 2004. Vol. 74, Issue 22. P. 2707–2723. doi: <http://doi.org/10.1016/j.lfs.2003.10.013>
7. Kwon Y. Effect of trans-fatty acids on lipid metabolism: Mechanisms for their adverse health effects // *Food Reviews International*. 2015. Vol. 32, Issue 3. P. 323–339. doi: <http://doi.org/10.1080/87559129.2015.1075214>
8. Development of Formulations and Processes to Incorporate Wax Oleogels in Ice Cream / Zulim Botega D. C. et. al. // *Journal of Food Science*. 2013. Vol. 78, Issue 12. P. 1845–1851. doi: <http://doi.org/10.1111/1750-3841.12248>

9. Lim J., Hwang H.-S., Lee S. Oil-structuring characterization of natural waxes in canola oil oleogels: rheological, thermal, and oxidative properties // *Applied Biological Chemistry*. 2016. Vol. 60, Issue 1. P. 17–22. doi: <http://doi.org/10.1007/s13765-016-0243-y>
10. Moghtadaei M., Soltanizadeh N., Goli S. A. H. Production of sesame oil oleogels based on beeswax and application as partial substitutes of animal fat in beef burger // *Food Research International*. 2018. Vol. 108. P. 368–377. doi: <http://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.03.051>
11. Changes in microstructural, thermal, and rheological properties of olive oil/monoglyceride networks during storage / Ojijo N. K. O. et. al. // *Food Research International*. 2004. Vol. 37, Issue 4. P. 385–393. doi: <http://doi.org/10.1016/j.foodres.2004.02.003>
12. Influence of Commercial Saturated Monoglyceride, Mono-/Diglycerides Mixtures, Vegetable Oil, Stirring Speed, and Temperature on the Physical Properties of Organogels / Rocha-Amador O. G. et. al. // *International Journal of Food Science*. 2014. Vol. 2014. P. 1–8. doi: <http://doi.org/10.1155/2014/513641>
13. Shear Nanostructuring of Monoglyceride Organogels / Da Pieve S. et. al. // *Food Biophysics*. 2010. Vol. 5, Issue 3. P. 211–217. doi: <http://doi.org/10.1007/s11483-010-9162-3>
14. The Effect of Tripalmitin Crystallization on the Thermomechanical Properties of Candelilla Wax Organogels / Toro-Vazquez J. F. et. al. // *Food Biophysics*. 2009. Vol. 4, Issue 3. P. 199–212. doi: <http://doi.org/10.1007/s11483-009-9118-7>
15. Functional Characteristics of Oleogel Prepared from Sunflower Oil with β -Sitosterol and Stearic Acid / Yang S. et. al. // *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 2017. Vol. 94, Issue 9. P. 1153–1164. doi: <http://doi.org/10.1007/s11746-017-3026-7>
16. Lecithin and phytosterols-based mixtures as hybrid structuring agents in different organic phases / Okuro P. K. et. al. // *Food Research International*. 2018. Vol. 111. P. 168–177. doi: <http://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.05.022>
17. Kouzounis D., Lazaridou A., Katsanidis E. Partial replacement of animal fat by oleogels structured with monoglycerides and phytosterols in frankfurter sausages // *Meat Science*. 2017. Vol. 130. P. 38–46. doi: <http://doi.org/10.1016/j.meatsci.2017.04.004>
18. Synergistic interactions between lecithin and fruit wax in oleogel formation / Okuro P. K. et. al. // *Food & Function*. 2018. Vol. 9, Issue 3. P. 1755–1767. doi: <http://doi.org/10.1039/c7fo01775h>
19. Buerkle L. E., Rowan S. J. Supramolecular gels formed from multi-component low molecular weight species // *Chemical Society Reviews*. 2012. Vol. 41, Issue 18. P. 6089–6102. doi: <http://doi.org/10.1039/c2cs35106d>
20. Myers R., Montgomery D., Anderson-Cook C. Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments. Hoboken: John Wiley & Sons, 2016. 825 p.