

**П. О. НЕКРАСОВ, О. М. ГУДЗЬ, В. В. СОЗОНИК**

### **МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЖИРОВИХ СИСТЕМ З НУЛЬОВИМ ВМІСТОМ ТРАНС-ІЗОМЕРІВ**

Переважає більшість твердих жирів у рецептурах маргаринів та жирів спеціального призначення в Україні виробляється методом часткової гідрогенізації. Цей метод модифікації жирів призводить до утворення у їх складі значної кількості транс-ізомерів жирних кислот, які негативно впливають на організм людини, зокрема підвищують ризик серцево-судинних захворювань. Показана можливість вирішення вказаної проблеми шляхом використання ферментативної переестерифікації жирів з застосуванням препарату Lipozyme RM IM для виробництва жирів підвищеної харчової цінності з нульовим вмістом транс-ізомерів жирних кислот. Отримано математичну модель, яка дозволяє на основі даних про компонентний склад жирової основи прогнозувати вміст твердої фази в продуктах ферментативної переестерифікації, що є одним із найважливіших способів оцінки їх консистенції. Крім того, модель дозволяє вирішувати зворотну задачу – виходячи з цільової консистенції жирового продукту знаходити його рецептуру.

**Ключові слова:** ліпаза, біокатализ, переестерифікація, транс-ізомер, ядерний магнітний резонанс.

**П. А. НЕКРАСОВ, О. Н. ГУДЗЬ, В. В. СОЗОНИК**

### **МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ЖИРОВЫХ СИСТЕМ С НУЛЕВЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ТРАНС-ИЗОМЕРОВ**

Подавляющее большинство твердых жиров в рецептурах маргаринов и жиров специального назначения в Украине производится методом частичной гидрогенизации. Этот метод модификации жиров приводит к образованию в их составе значительного количества транс-изомеров жирных кислот, которые негативно влияют на организм человека, в частности повышают риск сердечно-сосудистых заболеваний. Показана возможность решения указанной проблемы путём использования ферментативной переестерификации жиров с применением препарата Lipozyme RM IM для производства жиров повышенной пищевой ценности с нулевым содержанием транс-изомеров жирных кислот. Получена математическая модель, которая позволяет на основе данных о компонентном составе жировой основы прогнозировать содержание твердой фазы в продуктах ферментативной перестерификации, что является одним из важнейших способов оценки их консистенции. Кроме того, модель позволяет решать обратную задачу – исходя из целевой консистенции жирового продукта находить его рецептуру.

**Ключевые слова:** липаза, биокатализ, переестерификация, транс-изомер, ядерный магнитный резонанс.

**P. O. NEKRASOV, O. M. GUDZ, V. V. SOZONIK**

### **MATHEMATICAL MODELLING OF THE PROPERTIES OF ZERO TRANS FATTY SYSTEMS**

In Ukraine the vast majority of solid fats in the formulation of margarine and fats of special purpose are produced by partial hydrogenation. This method of fats modification leads to the formation in their composition of a significant amount of trans-isomers of fatty acids, which adversely affect the human body, in particular, increase the risk of cardiovascular disease. It has been shown the possibility of solving this problem by using enzymatic interesterification of fats with the use of the preparation Lipozyme RM IM for the production of increased nutritive value fats with a zero content of trans-isomers of fatty acids. A mathematical model has been obtained which allows to predict solid phase content in products of enzymatic interesterification, which is one of the most important methods for assessing their consistency, based on data on the component composition of the fatty feedstock. In addition, the model allows you to solve the inverse problem – based on the target consistency of the fatty product to develop its recipe.

**Keywords:** lipase, biocatalysis, interesterification, trans-isomer, nuclear magnetic resonance..

**Вступ.** Досягнення нутриціології дозволяють зробити висновок про те, що харчування – є одним з найважливіших факторів, що визначають наше здоров'я. Продукти харчування повинні не тільки задовольнити фізіологічні потреби людини в харчових речовинах та енергії, але й виконувати профілактичні та лікувальні цілі.

Харчові продукти оздоровчого призначення – це продукти, створені людиною з метою додання йому будь-яких визначених властивостей, спрямованих на підтримку здоров'я. Це дуже широкий круг харчових продуктів, до яких можна відносити, перш за все, збагачені продукти (в які додані вітаміни, мікроелементи, харчові волокна тощо). Основна принцип створення харчових продуктів оздоровчого призначення – вони повинні посилити здоров'я людини шляхом впливу на певні фізіологічні реакції організму. Розробка подібних продуктів – це спосіб, який за допомогою сучасних досягнень науки про харчування може змінити склад продукту таким чином, щоб впливати на стан здоров'я людини.

Перспективність продуктів підвищеної харчової цінності, перш за все, пов'язана з тим, що із-за малорухомого способу життя зменшується обсяг харчування, який з'їдає людина протягом доби. Це спільна світова тенденція. Стало необхідним, щоб в цьому невеликому обсязі містилось як можна більше корисних речовин та денний раціон людини мав всі необхідні для організму речовини.

Олійно-жирова галузь України випускає широку гамму жирів спеціального призначення, але серед них спостерігається значна кількість таких, що містять небажані просторові ізомери природних ненасичених жирних кислот – транс-ізомери.

Результати багатьох наукових досліджень показали, що споживання жирів, які у своєму складі містять транс-ізомери жирних кислот, порушує в організмі людини роботу ферментів, клітинних мембран, сприяє збільшенню рівня холестерину в крові та підвищує ризик серцевих захворювань [1 – 5]. У зв'язку з цим у Європейському Парламенті було прийнято Резолюцію про обмеження вмісту таких жирів у продуктів харчу-

вання на території ЄС – не більше 2 % від вмісту загального жиру. Високий вміст транс-ізомерів (до 60 %) мають харчові саломаси, що отримують методом часткової гідрогенізації рослинних олій [6]. Маргарина продукція, виготовлена з таких саломасів, навіть при використанні в рецептурі рослинних олій, які збагачені лінолевою кислотою, відрізняються високим вмістом ізомеризованих жирних кислот і зниженою концентрацією натуральної лінолевої кислоти. Вона недостатньо пластична і, як правило, має крупнокристалічну структуру, нестабільну при зберіганні. Перелічені недоліки можна виправити, застосовуючи для отримання жирових основ маргарину процес переетерифікації жирів. При цьому в якості сировини можна використовувати тверді природні жири, такі як пальмову, пальмоядрову, кокосову олії в суміші з рідкими рослинними оліями, а також повністю гідровані жири. Переетерифікація вказаних сумішей не тільки знижує вміст високоплавкої частки триацилгліцеринів, але й значно збільшує кількість різноманітних триацилгліцеринів у жировій системі, що стимулює її хорошу кристалізацію. Перспективним напрямком отримання спеціальних жирів, призначених для кондитерської, хлібопекарської, молочної та інших галузей харчової промисловості є ферментативна переетерифікація [7].

При розробці рецептур жирових продуктів велике значення має розрахунок оптимальної багатоконпонентної рецептури щодо заданої цільової функції за допомогою методів математичного моделювання, оскільки від раціональності складеної рецептури продукту залежать його прогнозовані якісні показники.

Широко відомо, що в олійно-жировій промисловості найбільша частка в собівартості кінцевого продукту належить сировині. Молочний жир входить до складу багатьох видів харчових продуктів. Вартість вказаного жиру досить висока. Тому дуже часто в рецептурах низки молоковмісних продуктів (спредів, морозива з комбінованим складом сировини), маргаринів, кондитерських виробів використовуються різні види його замінників. Багато з них вітчизняні підприємства змушені закуповувати за кордоном. Це негативно впливає на їхню вартість, а виходить, і на вартість кінцевого продукту.

**Метою роботи** було вивчення можливості використання ферментативної переетерифікації для виробництва замінника молочного жиру підвищеної харчової цінності з нульовим вмістом транс-ізомерів жирних кислот.

**Методика досліджень.** У розроблюваних рецептурах як вихідну сировину використовували наступні жирові інгредієнти: високоолеїнову соняшникову олію («DANKEN», Україна), що виконувала постачальника мононенасичених жирних кислот, пальмоядрову олію і у якості структуроутворювача – пальмовий стеарин. Особливістю зазначених рецептурних компонентів є практично повна відсутність у їхньому складі транс-ізомерів жирних кислот. Використання як рідкого компонента суміші високоолеїнової соняшникової олії замість традиційної, що має високий вміст лінолевої кислоти, спрямоване на підвищення окисної стійкості кінцевого продукту.

Процес переетерифікації тривав 5 годин при

швидкому перемішуванні під дією ферментного препарату Lipozyme RM IM (Novozymes, Данія). Реакція здійснювалась при температурі 70°C під вакуумом. Розчинник не використовувався. Перед використанням ферменту в реакції було здійснено його кондиціювання за вологою високоолеїною соняшниковою олією та першою вихідною сумішшю.

Задача дослідження вирішувалася з використанням математичного моделювання методом симплекс-центроїдних планів [8]. У моделюванні використовувалася спеціальна кубічна модель, що описується виразом:

$$y = \sum_{i=1}^3 \beta_i x_i + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 \beta_{ij} x_i x_j + \beta_{123} x_1 x_2 x_3,$$

де  $y$  – функція відклику;  $x_1$  – вміст високоолеїнової соняшникової олії;  $x_2$  – вміст пальмового стеарину;  $x_3$  – вміст пальмоядрової олії;  $\beta_i$ ,  $\beta_{ij}$ ,  $\beta_{123}$  – коефіцієнти поліному.

У якості функції відклику ( $y$ ) використовувався вміст твердого жиру у продуктах переетерифікації при різних температурах ( $t$ ) – ВТЖ<sub>*t*</sub>.

Аналіз вмісту твердого жиру у зразках здійснювався за допомогою імпульсного ядерного магнітного резонансу. Для досліджень використовувався імпульсний ЯМР спектрометр Minispec mq 40 (виробник – фірма Bruker, Німеччина), що мав робочу частоту 40 МГц.

**Результати досліджень та їх обговорення.** Матриці планування та експериментальні значення функції відклику представлено в табл. 1.

Обробку та аналіз експериментальних даних (табл. 1) було виконано за допомогою пакета Statistica 10 (StatSoft, Inc., USA).

У результаті отримано наступну систему нелінійних рівнянь, що описують факторний простір вмісту твердого жиру при досліджуваних температурах для продуктів ферментативної переетерифікації трикомпонентних жирових сумішей:

$$\begin{cases} \text{ВТЖ}_{10} = -0,45x_1 + 77,75x_2 + 52,05x_3 - 45,38x_1x_2 - \\ -15,60x_1x_3 - 9,60x_2x_3 - 113,82x_1x_2x_3 \\ \text{ВТЖ}_{20} = 0,13x_1 + 61,06x_2 + 17,57x_3 - 66,43x_1x_2 - \\ -19,80x_1x_3 - 21,55x_2x_3 + 2,54x_1x_2x_3 \\ \text{ВТЖ}_{30} = 0,31x_1 + 34,09x_2 - 0,42x_3 - 46,42x_1x_2 - \\ -0,22x_1x_3 - 30,28x_2x_3 + 33,24x_1x_2x_3 \\ \text{ВТЖ}_{35} = 0,19x_1 + 22,97x_2 - 0,08x_3 - 35,28x_1x_2 - \\ +0,23x_1x_3 - 34,62x_2x_3 + 40,34x_1x_2x_3 \end{cases}$$

Адекватність отриманих моделей перевірялась методом дисперсійного аналізу, результати якого представлено в табл. 2.

Дані, наведені в табл. 2, та значення коефіцієнтів детермінації ( $R^2$  та  $R^2_{\text{adj}}$ ), близькі до одиниці, дозволяють зробити висновок, що отримані моделі адекватно описують відклик.

В графічному вигляді моделі залежності вмісту твердого жиру у продуктах переетерифікації від компонентного складу вихідної суміші при найбільш характерних температурах застосування представлено на рис. 1, 2.

Апробація розроблених математичних моделей була виконана з використанням у якості еталона заміни молочного жиру BUTAO 50 (виробник – фірма Aarhus United A/S). При цьому в якості цільових значень функцій відклику було обрано вміст твердої фази в еталоні за температур 10–35 °С.

Таблиця 1 – Матриця планування та значення функцій відклику

| Високоолеїнова соняшникова олія | Пальмовий стеарин | Пальмоядрова олія | Вміст твердого жиру при різних температурах |                   |                   |                   |
|---------------------------------|-------------------|-------------------|---|-------------------|-------------------|-------------------|
|                                 |                   |                   | 10 °С                                       | 20 °С             | 30 °С             | 35 °С             |
| $x_1$                           | $x_2$             | $x_3$             | ВТЖ <sub>10</sub>                           | ВТЖ <sub>20</sub> | ВТЖ <sub>30</sub> | ВТЖ <sub>35</sub> |
| 1,00                            | 0,00              | 0,00              | 10  | 20                | 30                | 35                |
| 0,00                            | 1,00              | 0,00              | 76,9  | 60,1              | 33,3              | 22,6              |
| 0,00                            | 0,00              | 1,00              | 51,0  | 17,3              | 0,0               | 0,0               |
| 0,50                            | 0,50              | 0,00              | 26,9  | 12,9              | 4,5               | 2,2               |
| 0,50                            | 0,00              | 0,50              | 21,3  | 3,5               | 0,0               | 0,0               |
| 0,00                            | 0,50              | 0,50              | 60,6  | 32,7              | 8,9               | 2,5               |
| 0,33                            | 0,33              | 0,33              | 26,7  | 10,3              | 2,0               | 0,0               |
| 0,67                            | 0,17              | 0,17              | 12,3  | 4,8               | 2,0               | 0,9               |
| 0,17                            | 0,67              | 0,17              | 55,8  | 37,6              | 17,8              | 9,9               |
| 0,17                            | 0,17              | 0,67              | 46,0  | 17,7              | 0,8               | 0,0               |

Таблиця 2 – Дисперсійний аналіз моделей

| Показники   | Значення показників для моделей залежності ВТЖ від вмісту компонентів при різних температурах |          |          |          |
|---|---|----------|----------|----------|
|   | 10 °С   | 20 °С    | 30 °С    | 35 °С    |
| Сума квадратів, SS  | 4955  | 2829     | 894      | 361      |
| F-критерій  | 68,7  | 32,0     | 19,7     | 17,83    |
| Рівень значущості, p  | 0,000025  | 0,000300 | 0,001327 | 0,008863 |
| Коефіцієнт детермінації, R <sup>2</sup>                             | 0,9515  | 0,9853   | 0,9817   | 0,9832   |
| Скорегований коефіцієнт детермінації, R <sup>2</sup> <sub>adj</sub> | 0,9377  | 0,9670   | 0,9589   | 0,9623   |

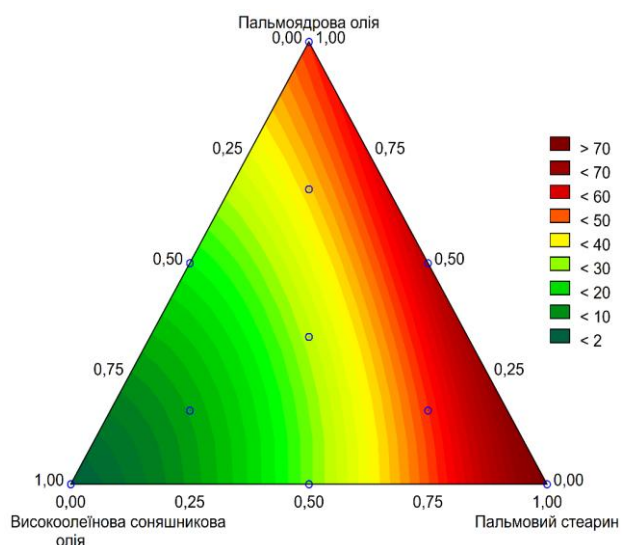


Рис. 1 – Тернарний графік залежності вмісту твердої фази (%) у продуктах ферментативної переетерифікації при температурі холодильника (10 °С) від співвідношення компонентів вихідної жирової суміші

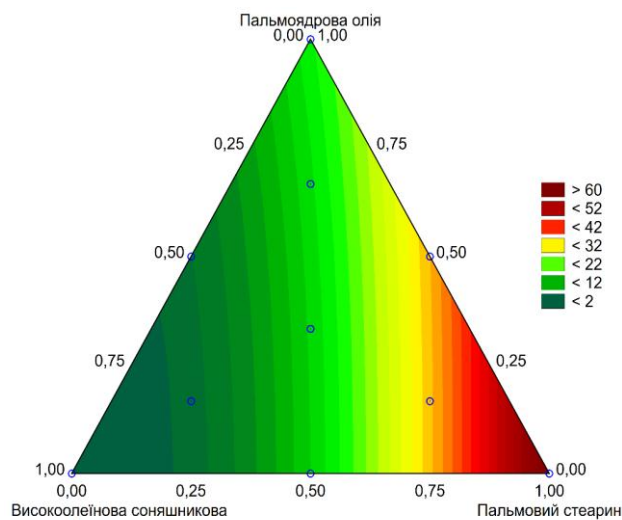


Рис. 2 – Тернарний графік залежності вмісту твердої фази (%) у продуктах ферментативної переетерифікації при кімнатній температурі (20 °С) від співвідношення компонентів вихідної жирової суміші

Чисельна оптимізація в середовищі Statistica 10 дозволила визначити компонентний склад вихідної жирової суміші, продукт ферментативної переетерифікації якої має максимально наближену до еталона консистенцію: високоолеїнова соняшникова олія – 25 %, пальмовий стеарин – 20 %, пальмоядрова олія – 55 %. На рис. 3 представлені чисельні значення вмісту твердого жиру у змодельованій рецептурі продукту ферментативної переетерифікації, а також в еталоні – заміниці молочного жиру BUTAO 50.

Як можна спостерігати (рис. 3), розроблений за ферментативною технологією переетерифікації заміник молочного жиру з нульовим вмістом транс-ізомерів жирних кислот має близькі до еталону чисельні значення вмісту твердого жиру при досліджуваних температурах.

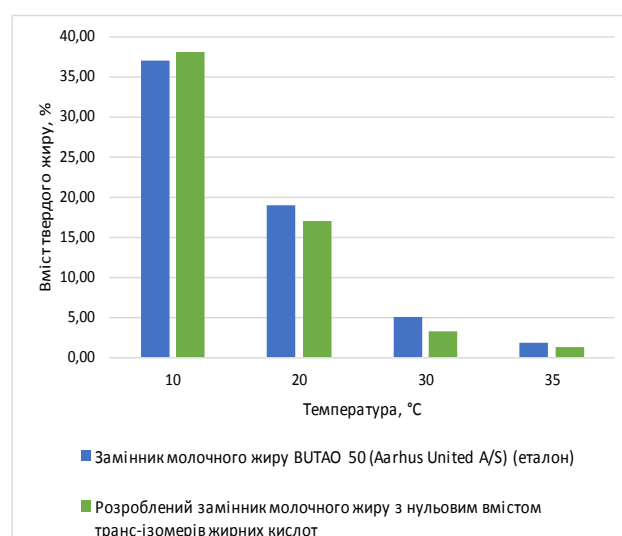


Рис. 3 – Порівняльний аналіз вмісту твердого жиру у розробленому заміниці молочного жиру з нульовим вмістом транс-ізомерів жирних кислот та промислового заміниці молочного жиру BUTAO 50

**Висновки.** В роботі показано можливість використання ферментативної переестерифікації жирів з застосуванням препарату Lipozyme RM IM для виробництва замітника молочного жиру підвищеної харчової цінності з нульовим вмістом транс-ізомерів жирних кислот.

Отримано математичну модель, яка дозволяє на основі даних про компонентний склад жирової основи прогнозувати вміст твердої фази в продуктах ферментативної переестерифікації, що є одним із найважливіших способів оцінки їх консистенції.

Крім того, модель дозволяє вирішувати зворотну задачу – виходячи з цільової консистенції жирового продукту знаходити його рецептуру.

Розробку може бути використано при створенні промислової технології спеціальних жирів зі зниженим та нульовим вмістом транс-ізомерів жирних кислот.

#### Список літератури

1. Dijkstra A. J. Trans fatty acids / A.J. Dijkstra, R. J. Hamilton, W. Hamm. – Blackwell Publishing Ltd, Oxford, UK, 2008. 256 pp.
2. Lemaitre, R. N. Trans-fatty acids and sudden cardiac death / R. N. Lemaitre, I. B. King, D. Mozaffarian // *Atherosclerosis Supplements*. 2006. Vol. 7. № 2. P. 13–15.
3. Booker C. S. Trans fatty acids and cardiovascular health: Translation of the evidence base / C. S. Booker, J. I. Mann // *Nutrition, Metabolism and Cardiovascular Diseases*. 2008. Vol. 18. №6. P. 448–456.
4. Stanley J. The implications of recent research on trans fatty acids /

- J. Stanley // *Lipid Technology*. 2007. Vol. 19. №1. P. 16–17.
5. Ascherio A. Trans fatty acids and blood lipids / A. Ascherio // *Atherosclerosis Supplements*. 2006. Vol. 7. №2. P. 25–27.
6. Shahidi F. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, 6th Edition / F. Shahidi. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA, 2005. 3616 pp.
7. Dijkstra A. Interesterification, chemical or enzymatic catalysis / A. Dijkstra // *Lipid Technology*. 2015. Vol. 27. № 6. P. 134–136.
8. Myers R. *Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments*. 4th ed. / R. Myers, D. Montgomery, C. Anderson-Cook. Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons. 2016. 825 pp.

#### References

1. Dijkstra A. J., Hamilton R. J., & Hamm, W. (2008). *Trans fatty acids*. Oxford: Blackwell Publishing.
2. Lemaitre R., King, I., Mozaffarian, D. (2006). Trans-fatty acids and sudden cardiac death. *Atherosclerosis Supplements*, 7(2), pp.13–15.
3. Booker, C. and Mann, J. (2008). Trans fatty acids and cardiovascular health: Translation of the evidence base. *Nutrition, Metabolism and Cardiovascular Diseases*, 18(6), pp. 448-456.
4. Stanley, J. (2007). The implications of recent research on trans fatty acids. *Lipid Technology*, 19(1), pp. 16–17.
5. Ascherio, A. (2006). Trans fatty acids and blood lipids. *Atherosclerosis Supplements*, 7(2), pp. 25–27.
6. Shahidi, F. and Bailey, A. (2005). *Bailey's industrial oil and fat products*. Hoboken, N. J.: Wiley-Interscience.
7. Dijkstra A. (2015). Interesterification, chemical or enzymatic catalysis. *Lipid Technology*, 27(6). pp.134–136.
8. Myers R., Montgomery D. and Anderson-Cook C. (2016). *Response surface methodology*. Hoboken: Wiley.

Надійшла (received) 05.11.2018

#### Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

**Некрасов Павло Олександрович (Некрасов Павел Александрович, Nekrasov Pavlo)** – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач кафедри технології жирів та продуктів бродіння; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1791-8822>; email: [nekasov2007@gmail.com](mailto:nekasov2007@gmail.com)

**Гудзь Ольга Миколаївна (Гудзь Ольга Николаевна, Gudz Olga)** – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач навчальної лабораторії кафедри технології жирів та продуктів бродіння; м. Харків, Україна; email: [gudzolia2017@gmail.com](mailto:gudzolia2017@gmail.com)

**Созоник Вікторія Валеріївна (Созоник Виктория Валериевна, Sozonik Viktoriia)** – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», студент; м. Харків, Україна.