

На правах рукописи

Ю.Баска

Баскакова Юлия Александровна

**ОБОСНОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ КОНЦЕНТРАТА
ПОЛИНЕНАСЫЩЕННЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ОМЕГА-3
ИЗ РЫБНЫХ ЖИРОВ**

Специальность 05.18.04 – Технология мясных, молочных и рыбных продуктов и
холодильных производств

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2017

Работа выполнена в лаборатории технологии переработки водных биологических ресурсов Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Всероссийский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии» (ФГБНУ «ВНИРО»), г. Москва

Научный руководитель: доктор технических наук, доцент
Боева Нэля Петровна

Официальные оппоненты: **Кочеткова Алла Алексеевна**
доктор технических наук, профессор,
ФГБУН Федеральный исследовательский центр
питания, биотехнологии и безопасности пищи
(ФГБУН «ФИЦ питания и биотехнологии»),
заведующий лабораторией пищевых биотехнологий и
специализированных продуктов, г. Москва

Байдалинова Лариса Степановна
кандидат технических наук, старший научный
сотрудник, доцент,
ФГБОУ ВО «Калининградский государственный
технический университет» (ФГБОУ ВО «КГТУ»),
профессор кафедры пищевой биотехнологии,
г. Калининград

Ведущая организация: ФГБНУ «Атлантический научно-исследовательский
институт рыбного хозяйства и океанографии»
(ФГБНУ «АтлантНИРО»), г. Калининград

Защита диссертации состоится «18» января 2018 г. в 14:00 ч. на заседании диссертационного совета Д 307.004.03 при ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии» (ФГБНУ «ВНИРО») по адресу: 107140, г. Москва, В. Красносельская, д.17. Факс: (499) 264-91-87, e-mail: fishing@vniro.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБНУ «ВНИРО» и на сайте www.vniro.ru.

Автореферат разослан «06» декабря 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Татарников Вячеслав Александрович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Стратегия развития рыбохозяйственного комплекса до 2030 г. предусматривает увеличение производства омега-3 содержащей продукции, включающей как функциональные продукты питания, так и БАД к пище.

По данным Росстата болезни системы кровообращения занимают первое место по заболеваемости и смертности жителей РФ. В мировой практике представлены результаты эффективного использования высокоочищенных препаратов омега-3 полиненасыщенных жирных кислот в виде этиловых эфиров (ЭЭ ПНЖК) при профилактике и лечении не только сердечно-сосудистых, но и иммуно-воспалительных заболеваний, инсульта, психических расстройств и других заболеваний человека. В ходе многочисленных исследований показано, что биодоступность ЭЭ ПНЖК при профилактике и лечении ряда заболеваний не уступает натуральным триглицеридам и фосфолипидам (Громова, 2011).

Данные маркетинговых исследований анализа и потребления БАД к пище, содержащей рыбный жир, указывают на динамичный рост этого сегмента аптечных продаж, но при этом наблюдается снижение конкурентоспособности отечественных БАД перед зарубежными. Последнее свидетельствует о необходимости проведения исследований и поиска новых источников рыбного жира, а также разработки новых форм и видов БАД к пище и внедрению импортозамещающих технологий (Запорожская, 2013).

Рыбная промышленность обладает разнообразными сырьевыми источниками для получения пищевых жиров, содержащих биологически активные вещества – ПНЖК омега-3, витамины А, Д и другие. Высоконенасыщенные липиды легко подвергаются окислительной порче, что ведет к изменению вкуса, цвета, потере биологической ценности и накоплению токсичных веществ, поэтому требуется их стабилизация антиоксидантами в процессе хранения.

Таким образом, разработка технологии концентрата ЭЭ ПНЖК омега-3, стабильного к окислению, из рыбных жиров является актуальной.

Степень разработанности темы исследования. Существенный вклад в изучение жиров ВБР, разработку продуктов с высоким содержанием ПНЖК омега-3 внесли отечественные и зарубежные ученые: Ржавская Ф.М., Кизеветтер И.В., Боева Н.П., Мукатова М.Д., Одинцов А.Б., Васильковский В.Е., Исаев В.А.,

Касьянов С.П., Серебрянников Н.В., Сидоров Н.Н., Белоцерковец В.М., Петрова М.С., Байдалинова Л.С., Агафонова С.В., Charles P. Zuta, Leroy Phillips, Dipak Patil, Soo-jin Kim и другие. В их работах освещаются способы получения натуральных жиров и способы получения концентрата ЭЭ ПНЖК, которые предполагают использование органических растворителей (например, ацетона, гексана) и использование молекулярной дистилляции, которая требует специального оборудования; рассматривается влияние антиокислителей (натуральных и синтетических) на натуральные жиры, для концентрата ЭЭ ПНЖК рекомендуется использовать синтетический витамин Е, однако есть информация о его мутагенной активности и отсутствуют данные о влиянии натуральных эфирных масел на концентрат ЭЭ ПНЖК в процессе хранения (Никифорова, 2003; Yang, 2012).

Целью диссертационной работы является разработка научного обоснования технологии получения концентрата полиненасыщенных жирных кислот омега-3 из рыбных жиров, стабильного к окислению, соответствующего требованиям, предъявляемым к пищевым жирам из ВБР.

В рамках поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Изучить качественные показатели рыбных жиров, используемых для получения концентрата этиловых эфиров полиненасыщенных жирных кислот омега-3.
2. Разработать рациональные параметры получения этиловых эфиров жирных кислот методом переэтерификации.
3. Разработать рациональные параметры получения концентрата полиненасыщенных жирных кислот из рыбных жиров методом комплексообразования с мочевиной.
4. Обосновать способ очистки концентрата полиненасыщенных жирных кислот.
5. Исследовать изменения показателей состава и качества концентрата этиловых эфиров полиненасыщенных жирных кислот омега-3 в процессе хранения с различными антиокислителями и обосновать срок его годности.
6. Провести апробацию разработанной технологии в производственных условиях, разработать техническую документацию на концентрат ПНЖК омега-3.

7. Оценить экономическую эффективность от внедрения разработанной технологии.

Научная новизна

Установлены зависимости выхода этиловых эфиров жирных кислот от количества абсолютизированного этилового спирта, количества катализатора (гидроксида калия), температуры и продолжительности процесса, позволяющие определить рациональные параметры переэтерификации (алкоголиза) рыбного жира.

Обосновано преимущество комплексообразования этиловых эфиров жирных кислот при использовании мочевины в среде абсолютизированного этилового спирта и охлаждения до 4-5°C.

Обоснован компонентный состав смеси адсорбентов, состоящей из бентонитовой глины, активированного угля и алюмосиликатов, установлено их рациональное соотношение (3:3:4), что позволило получить концентрат этиловых эфиров ПНЖК омега-3 высокой степени очистки.

Установлена высокая антиокислительная активность смеси на основе трет-бутилгидрохинона с добавлением эфирного масла укропа при стабилизации этиловых эфиров ПНЖК омега-3 в процессе хранения.

Новизна технического решения подтверждена патентом РФ 2614587.

Теоретическая значимость работы заключается в научном обосновании выбора сырья и технологии получения концентрата этиловых эфиров ПНЖК омега-3; в получении математической модели переэтерификации рыбного жира, позволяющей оптимизировать технологические параметры процесса; в обосновании эмпирической формулы, позволяющей рассчитать необходимое количество мочевины для проведения реакции комплексообразования.

Практическая значимость работы заключается в разработке технологии концентрата ЭЭ ПНЖК с содержанием ПНЖК омега-3 не менее 80 %, стабилизированной трет-бутилгидрохиноном с добавлением натуральных эфирных масел. Разработан комплект технической документации на производство «Концентрата ПНЖК омега-3 из рыбных жиров», включающий технические условия ТУ 10.41.12-081-00472124-2017 и технологическую инструкцию (ТИ к ТУ), продукта пищевого для производства БАД и лечебно-профилактических продуктов.

Технология апробирована в Центре научно-экспериментальных технологий (ЦНЭТ) ВНИРО. Показана экономическая эффективность разработанной технологии.

Методология и методы исследования основаны на системном подходе, использовании современных аналитических методов (стандартных и общепринятых в рыбной отрасли), математическом моделировании и оптимизации параметров технологических процессов.

Основные положения, выносимые на защиту:

Рациональные технологические параметры поэтапного процесса получения концентрата этиловых эфиров полиненасыщенных жирных кислот, включающего переэтерификацию рыбного жира и комплексобразование этиловых эфиров насыщенных жирных кислот с мочевиной.

Способ очистки концентрата этиловых эфиров полиненасыщенных жирных кислот методом адсорбционной хроматографии.

Обоснованный выбор эффективного антиокислителя и сроки годности концентрата этиловых эфиров полиненасыщенных жирных кислот омега-3.

Личное участие автора состоит в аналитическом обзоре научной и патентной информации, постановке и выполнении лабораторных экспериментов; проведении аналитических исследований качественных показателей; обработке полученных данных и интерпретации результатов; разработке технических условий готового продукта и технологической инструкции по производству; подготовке статей и докладов; в написании патентной заявки; выступлении на конференции; лабораторно-производственной апробации результатов исследования.

Достоверность результатов исследования подтверждена трехкратной повторяемостью опытов, воспроизводимостью экспериментальных данных, их статистической обработкой, апробацией разработанных параметров в производственных условиях.

Апробация работы. Основные результаты исследований представлены на V Научно-практической конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы и перспективы развития рыбохозяйственного комплекса», Москва, 2017; V Международной научно-практической конференции «Пищевая и морская биотехнология», проводимой в рамках IV Международного «Балтийского

морского форума», Калининград, 2016; Международной конференции, посвященной 75-летию со дня образования Астраханского государственного технического университета, Астрахань, 2005; Научно-практической конференции «Значение биотехнологии для здорового питания и решения медико-социальных проблем», Калининград, 2005; Международной научной конференции «Инновации в науке и образовании – 2004», Калининград, 2004; Конференции «Развитие рыбохозяйственного комплекса России», Санкт-Петербург, 2004.

Соответствие темы диссертации паспорту научной специальности. Диссертация соответствует пунктам 1, 2, 5 паспорта специальности 05.18.04 - Технология мясных, молочных и рыбных продуктов и холодильных производств.

Публикации. По результатам выполненных исследований автором опубликовано 13 печатных работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, один патент РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы и пяти приложений. Основное содержание работы изложено на 150 страницах печатного текста, содержит 47 таблиц и 28 рисунков. Список литературы включает в себя 209 источников, в том числе 52 – иностранных авторов.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Во Введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели, задачи и научная новизна исследования.

В первой главе представлен аналитический обзор научной и патентной литературы, приведены источники натуральных ПНЖК омега-3, проведен сравнительный анализ способов получения концентрата ПНЖК, рассмотрена биологическая ценность жиров ВБР и их окислительная стабильность в процессе хранения.

Во второй главе представлена программно-целевая модель исследования (рисунок 1), организация и схема выполнения работы, описаны использованные в работе методы исследований.

Объектами исследований являлись образцы рыбных жиров, полученные на промысле скумбрии (ОРЖ 1), ставриды (ОРЖ 2) и сардинеллы (ОРЖ 3) в районе ЦВА, хранившиеся при температуре не выше 10°C в течение 4-х мес. с даты

производства; ЭЭ жирных кислот, концентрат ЭЭ ПНЖК, концентрат ЭЭ МНЖК и ЭЭ НЖК, полученные в процессе технологических экспериментов.

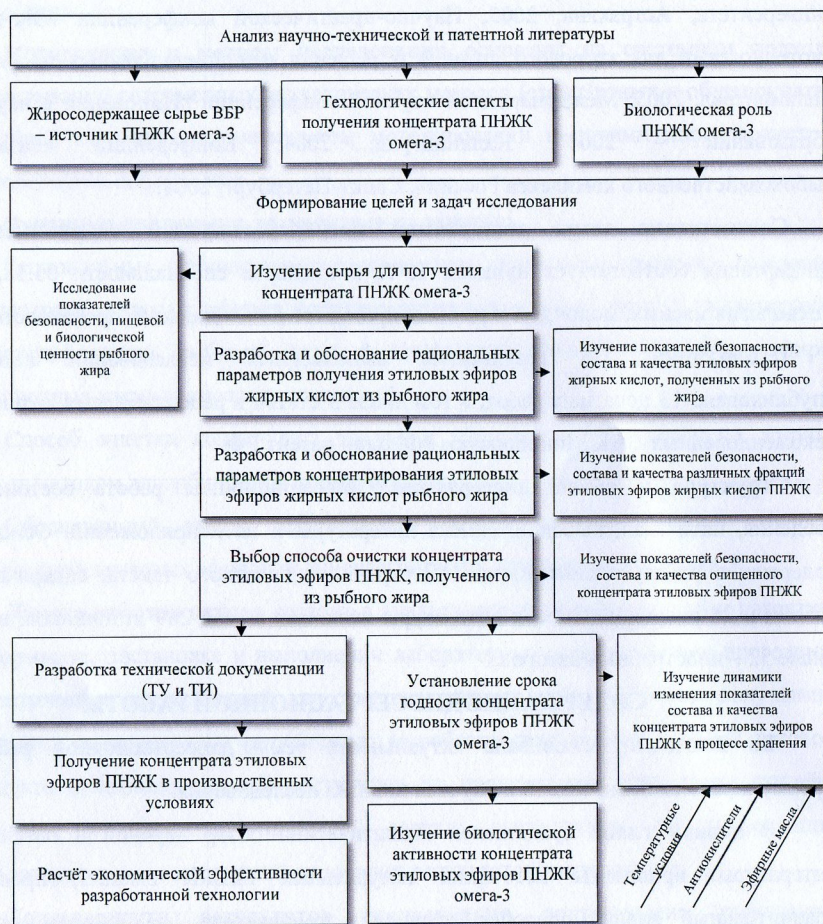


Рисунок 1. Программно-целевая модель исследования

Использованы стандартные и общепринятые в отрасли методы органолептических и физико-химических исследований.

Биологические испытания проводились в медицинском радиологическом центре Минздрава России (г. Обнинск).

Постановка эксперимента осуществлялась с использованием метода центрального композиционного ортогонального планирования для двух факторов. Математическую обработку результатов исследований и построение

математических моделей осуществляли в программе StatSoft Statistica 10.0 и MS Excel 2010. Эксперименты проводили в трех-пятикратной повторяемости. Выбор оптимальных режимов проведения процессов проводили посредством анализа соответствующих математических моделей и их графического отображения. Графическое оформление работы осуществляли с использованием пакета программ Microsoft Office (Word, Excel)

В третьей главе изучены показатели качества и безопасности образцов рыбных жиров, параметры получения полуфабриката концентрата ПНЖК омега-3, приведены полученные экспериментальные данные, результаты их обработки и обсуждение.

Изучение показателей состава и качества образцов рыбных жиров показало, что они соответствуют Единым санитарно-эпидемиологическим требованиям, предъявляемым к пищевым рыбным жирам, и ТР ЕАЭС 040/2016, а так же характеризуются высоким суммарным содержанием ПНЖК омега-3 (до 35%) и триглицеридов – от 83,5% (таблица 1).

Таблица 1 - Характеристика рыбных жиров

Показатель	Образцы жира			ПДК
	ОРЖ 1	ОРЖ 2	ОРЖ 3	
Цвет, прозрачность	желтый, прозрачный	светло-желтый прозрачный	желтый, прозрачный	
Запах	рыбный, без прогорклости	рыбный, без прогорклости	рыбный, без прогорклости	
Кислотное число, мг КОН/г	3,25	3,95	2,70	4,00
Перекисное число, ммоль O ₂ /кг	1,50	2,10	3,10	10,00
Альдегидное число, мг коричневого альдегида/100 г	0,25	0,75	0,08	14,00
Токсичные элементы, мг/кг				
свинец	0,01	0,02	0,01	1,0
мышьяк	0,02	0,01	0,02	1,0
кадмий	0,04	0,05	0,03	0,2
ртуть	0,01	0,01	0,01	0,3
Пестициды, мг/кг:				
Гексахлорциклогексан (α, β, γ-изомеры)	0,07	0,07	0,07	0,1
ДДТ и его метаболиты	0,10	0,19	0,11	0,2
ПХБ	0,02	0,02	0,01	3,0
Радионуклиды, Бк/кг				
цезий 137	< 15	< 18	< 18	60,0
стронций 90	< 48	< 38	< 45	80,0

Показатель	Образцы жира			ПДК
	ОРЖ 1	ОРЖ 2	ОРЖ 3	
<i>Жирнокислотный состав</i>				
Сумма насыщенных жирных кислот, % от суммы жирных кислот	36,70	38,55	21,87	
Сумма мононенасыщенных жирных кислот, % от суммы жирных кислот	27,90	36,02	41,83	
Сумма полиненасыщенных жирных кислот, % от суммы жирных кислот	34,40	24,43	30,66	
Сумма ЭПК и ДГК, % от суммы жирных кислот	18,08	14,10	17,15	
<i>Фракционный состав</i>				
Триглицериды	85,3	86,4	85,9	
Фосфолипиды	6,0	5,0	7,0	
Свободные жирные кислоты	2,1	3,2	1,8	
Холестерин	4,5	4,2	3,8	
Углеводороды	0,8	1,0	0,7	
Прочие	1,3	0,2	0,8	

Первой стадией получения продукта является переэтерификация рыбного жира абсолютизированным этанолом в присутствии катализатора – гидроксида калия. На основании результатов экспериментов составлены эмпирические уравнения регрессии, адекватно описывающие процесс переэтерификации. Геометрические отображения полученных зависимостей наглядно показывают влияние факторов на процесс переэтерификации, а также подтверждает локализацию их оптимальных значений (рисунок 2).

Уравнение (1) получено при условии проведения процесса переэтерификации при 20°C в течение 4-х ч.

$$W_1 \% = 14,22 + 0,79x_1 + 132,72x_2 - 0,0076x_1^2 - 0,12x_1 \times x_2 - 85,42x_2^2 \quad (1)$$

в котором $R^2 = 0,9871$,

где W_1 – выход ЭЭ ЖК, %

x_1 – количество гидроксида калия, % к массе рыбного жира

x_2 – количество АЭС, % к массе рыбного жира.

Анализ зависимости (1) показал, что максимальный выход этиловых эфиров жирных кислот (92%) достигается при внесении катализатора в количестве 0,47% (x_1) и этанола в количестве 46% (x_2) к массе рыбного жира.

При использовании независимых параметров x_1 и x_2 был поставлен эксперимент, в результате которого получена зависимость (2) выхода этиловых эфиров жирных кислот от температуры (x_3) и продолжительности (x_4) процесса переэтерификации рыбного жира.

$$W_2 = 45,37 + 21,04x_3 + 0,54x_4 - 2,34x_3^2 - 0,03x_3 \times x_4 - 0,0089x_4^2 \quad (2)$$

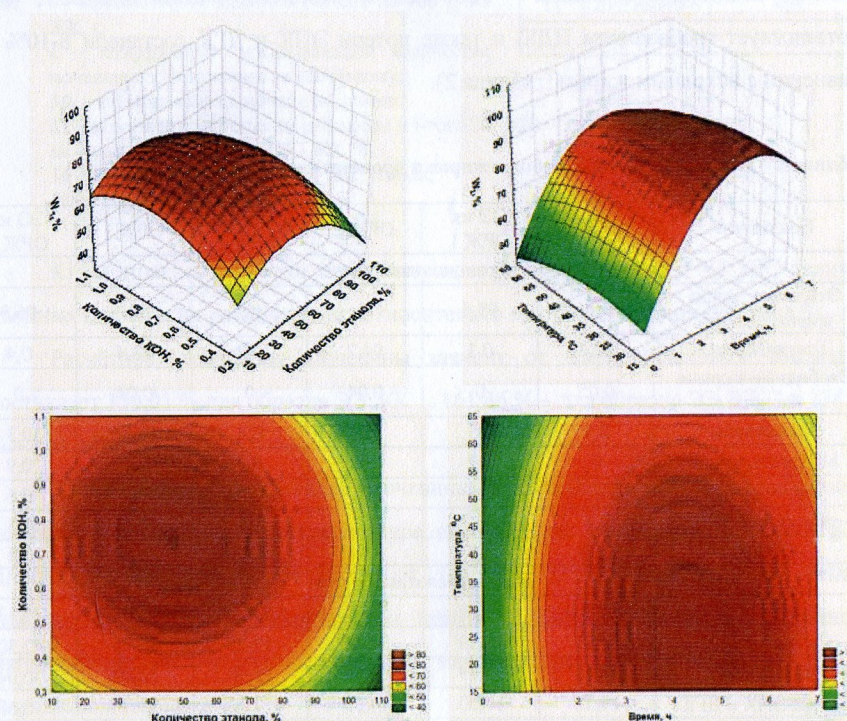
в котором $R^2 = 0,9984$

где W_2 – выход ЭЭ ЖК, %

x_3 – температура проведения реакции, °C

x_4 – время проведения реакции, ч.

Решение уравнения (1) показывает, что оптимальными параметрами процесса переэтерификации является его проведение при температуре 30°C в течение 3-х ч, при которых выход составляет 95 %.



а) Проведение процесса переэтерификации при 20°C в течение 4-х ч (W_1)
 б) количество КОН - 0,74 % и этанола - 47 % к массе рыбного жира (W_2)

Рисунок 2. Графическое отображение зависимости выхода этиловых эфиров жирных кислот от параметров процесса переэтерификации

Таким образом, в результате комплексной математической обработки полученных уравнений и графических отображений установлены рациональные параметры проведения реакции перэтерификации: температура 30-35°C, время 3-3,5 ч, количество вносимой щелочи (KOH) 0,73-0,78 % к массе жира и количество абсолютизированного этанола 45-47% к массе жира. При этом выход этиловых эфиров жирных кислот составляет от 92 до 95 %. Анализ фракционного состава показал, что полученный продукт состоит преимущественно из этиловых эфиров жирных кислот и небольшого количества три-, моно- и диглицеридов и фософлипидов. Учитывая лабильность липидов, были изучены показатели окислительной и гидролитической порчи: этиловые эфиры характеризуются кислотным числом – 0,9-1,2 мг KOH/г, перекисным числом – 1,86-4,05 ммоль акт. кисл./кг, альдегидным числом – 0,54-1,26 мг коричневого альдегида/100 г, что соответствует требованиям ПДК, и также потери ЭПК и ДГК составили 8-10% в сравнении с исходным жиром (таблица 2).

Таблица 2 – Изменение состава рыбных жиров в процессе перэтерификации

Показатель	ОРЖ 1	ЭЭ из ОРЖ 1	ОРЖ 2	ЭЭ из ОРЖ 2	ОРЖ 3	ЭЭ из ОРЖ 3
Фракционный состав						
Этиловые эфиры жирных кислот	0	95,5	0	96,5	0	96,0
Триглицериды	92,6	0,3	94,7	0,2	93,4	0,4
Свободные жирные кислоты	0,05	0	0,04	0	0,04	0
Холестерин	2,4	0,5	2	0,4	1,8	0,3
Моноглицериды	0	1,2	0	0,8	0	0,9
Диглицериды	0	0,6	0	0,5	0	0,6
Фосфолипиды	2,4	1,4	2,8	1,3	2,6	1,3
Прочие	2,55	0,5	0,46	0,3	2,16	0,5
Жирнокислотный состав						
Сумма НЖК	33,26	37,40	35,09	39,60	23,02	26,13
Сумма МНЖК	29,81	28,30	38,15	37,12	44,02	42,30
Сумма ПНЖК	36,76	33,79	25,87	22,96	32,26	30,04
Сумма ЭПК и ДГК	19,32	17,50	14,93	13,70	18,05	16,60
Сумма омега-3	25,98	23,74	21,12	18,53	22,41	20,61
Сумма омега-6	11,72	11,12	4,88	4,53	9,30	8,92
Соотношение омега-6/омега-3	0,45	0,47	0,23	0,24	0,42	0,43

Второй стадией технологического процесса является фракционирование этиловых эфиров жирных кислот методом комплексообразования с мочевиной в среде этилового спирта, основанное на способности мочевины создавать комплексные соединения с молекулами жирных кислот, имеющих прямолинейное строение.

Теоретический расчёт расхода мочевины был произведен по формуле:

$$u = k \times M_u \times \sum_{i=1}^N (K_i \times \frac{\omega_i \times 100}{M_i}),$$

где u – количество мочевины в расчёте на 100 г ЭЭ ЖК, г;

k – коэффициент, показывающий количество мочевины по отношению к расчётному;

M_u – молярная масса мочевины, г/моль;

K_i – молярное соотношение мочевины и i -того ЭЭ ЖК;

ω_i – массовая доля i -того ЭЭ ЖК, %;

M_i – молярная масса i -того ЭЭ ЖК, г/моль;

100 – пересчёт на 100 г ЭЭ ЖК, г.

Таблица 3 – Молярное соотношение мочевины и этиловых эфиров жирных кислот [Азингер, 1959]

	Код кислоты	k_i
1	12:00	10,00
2	14:00	11,60
3	14:1 омега-9	7,60
4	16:00	12,80
5	16:1 омега 7	6,00
6	16:2 омега 7	6,00
7	18:00	14,20
8	18:1 омега-9	7,60
9	18:2 омега-6	4,60
10	20:1 омега-9	7,60
11	20:2 омега-6	4,60
12	22:1 омега-9	7,60

K_i выбиралось с учетом строения углеводородного скелета ЭЭ ЖК, наличия двойных связей и их расположения относительно метильного конца (таблица 3).

Расчётное количество мочевины зависит от жирнокислотного состава и составляет 150,01 % для образца ЭЭ ЖК 1, 161,36 % – для образца ЭЭ ЖК 2 и 134,62 % – для образа ЭЭ ЖК 3.

Установлено, что внесение мочевины в количестве 100 % к расчётному количеству при комнатной температуре способствует концентрированию ЭПК и ДГК в 1,7-2,1 раза с потерями от 0,8 до 1,2 %. Максимальная степень концентрирования достигается при внесении 200% мочевины от расчётного значения, но при этом наблюдаются максимальные потери ЭПК и ДГК с комплексом (таблица 4).

Понижение температуры ведет к интенсификации процесса комплексообразования, способствуя повышению степени концентрирования (таблица 5).

Таблица 4 – Степень концентрирования (СК) и потери (П) ЭПК и ДГК при проведении процесса комплексообразования при комнатной температуре

№ п/п	Количество мочевины, % к расчётному (к)	Количество этанола, % к мочеvine	Образец этиловых эфиров жирных кислот					
			из ОРЖ 1		из ОРЖ 2		из ОРЖ 3	
			СК	П, %	СК	П, %	СК	П, %
1	100	260	1,8	0,8	1,7	0,9	1,7	0,9
2	100	333	2,0	1,0	2,1	1,1	2,1	1,2
3	133	200	2,3	3,4	2,3	3,4	2,3	3,2
4	133	250	3,3	4,3	3,4	4,2	3,4	4,4
5	133	300	4,0	1,0	3,9	0,9	3,9	0,7
6	200	200	4,4	4,6	4,3	4,5	4,3	4,4

Таблица 5 – Степень концентрирования (СК) и потери (П) ЭПК и ДГК при проведении процесса комплексообразования в холодильном контуре

№ п/п	Количество мочевины, % к расчётному (к)	Количество этанола, % к мочеvine	Образец этиловых эфиров жирных кислот					
			из ОРЖ 1		из ОРЖ 2		из ОРЖ 3	
			СК	П, %	СК	П, %	СК	П, %
1	100	260	2,1	0,9	2,2	0,8	1,7	1,0
2	100	333	2,4	1,8	2,3	1,7	2,1	1,6
3	133	200	3,4	2,6	3,3	2,4	2,3	2,3
4	133	250	3,9	3,7	3,8	3,6	3,4	4,3
5	133	300	4,2	0,8	4,1	0,7	4,0	0,6
6	200	200	4,3	4,2	4,4	4,2	4,3	3,9

Таким образом, рациональными параметрами фракционирования этиловых эфиров жирных кислот являются температура 5-8°C при добавлении мочевины в количестве 133% к расчётному и 300% этанола к мочеvine.

Так же было установлено, что наилучшими параметрами упаривания фильтратов с использованием вакуум-выпарных установок является температура не выше 40°C в течение 30 мин., так как при дальнейшем увеличении времени и температуры упаривания показатели окислительной и гидролитической порчи превышают уровень ПДК.

Сравнительный анализ полученных концентратов показал, что содержание ПНЖК омега-3 в конечном продукте зависит от их содержания в исходном образце и составляет от 83,48 до 90,33 % от суммы жирных кислот. Содержание ЭПК и ДГК составляет от 62 до 75%. Жирнокислотный состав концентрата насыщенных жирных и мононенасыщенных жирных кислот также зависит от состава исходных рыбных жиров: комплексы, полученные из ОРЖ 1 и ОРЖ 2 состоят из 30-33 % МНЖК и 63-66 % НЖК. В комплексе из ОРЖ 3 содержание МНЖК и НЖК – 48 и 45 %, соответственно (таблица 6).

Таблица 6 – Жирнокислотный состав исходных ОРЖ, упаренного фильтрата и комплекса ЭЭ ЖК и мочевины, полученных в процессе комплексообразования ЭЭ ЖК с мочевиной в среде этилового спирта, % от суммы жирных кислот

Показатель	Образец								
	ОРЖ 1			ОРЖ 2			ОРЖ 3		
	Исх.	Концен- трат ПНЖК	Концен- трат НЖК	Исх.	Концен- трат ПНЖК	Концен- трат НЖК	Исх.	Концен- трат ПНЖК	Концен- трат НЖК
Сумма НЖК	36,70	0,00	66,06	38,55	0,00	63,61	26,51	0,00	45,07
Сумма МНЖК	27,90	2,79	30,69	36,02	7,20	32,42	41,83	8,37	48,10
Сумма ПНЖК	34,40	97,06	1,32	24,43	92,02	2,77	30,66	90,54	6,26
Сумма ЭПК и ДГК	18,08	75,03	0,18	14,10	62,04	0,14	17,15	71,17	0,34
Сумма омега-3	23,43	90,33	0,22	19,82	83,48	0,19	21,82	83,78	0,41
Сумма омега-6	10,97	6,32	0,97	4,61	7,74	2,14	8,84	6,22	4,83
Соотношение омега-6/омега-3	0,47	0,07	4,40	0,23	0,09	11,20	0,41	0,07	11,81

Таким образом, использование разработанных параметров применимо к рыбным жирам с различным жирнокислотным составом.

В четвертой главе изучена очистка полуфабриката ПНЖК омега-3 методом адсорбционной хроматографии. Полуфабрикат концентрата ПНЖК характеризуется темно-желтым цветом и запахом, свойственным ЭЭ ПНЖК, и кислотным числом от 2,9 до 3,1 мг КОН/г, составляющим в среднем 75% от уровня ПДК. Для очистки полуфабрикатов от примесей, составляющих от 6,5 до 7,5%, использовался метод адсорбционной хроматографии.

Было выявлено, что рациональным является внесение 2% адсорбента к массе концентрата при температуре очистки 40°C. При более высокой температуре происходит потеря ПНЖК вследствие их окисления. Адсорбция активированным углем уменьшает значение кислотного числа в 2 раза по сравнению с бентонитовой глиной, но негативно влияет на накопление вторичных продуктов окисления. При очистке алюмосиликатами были отмечены наименьшие значения показателей окислительной порчи. Однако алюмосиликаты обладают маслоёмкостью на 10 % выше, чем бентонитовая глина. В связи с чем в целях уменьшения потерь концентрата ЭЭ ПНЖК была использована смесь бентонитовой глины, активированного угля и алюмосиликатов в соотношении 3:3:4 (таблица 7).

В процессе адсорбции указанной смесью улучшаются органолептические показатели концентрата этиловых эфиров ПНЖК омега-3 и снижаются значения показателей окислительной и гидролитической порчи. Суммарное содержание ЭПК и ДГК уменьшается в среднем на 1,5% (таблица 8).

Таблица 7 – Активность смеси сорбентов и характеристика концентрата этиловых эфиров ПНЖК омега-3

Содержание адсорбента в смеси, %			Активнос- ть адсорбен- та, %	Кислотное число, мг КОН/г	Перекисное число, ммоль акт. кисл./кг	Альдегид- ное число, мг коричного альдегида /100г	Массовая доля ПНЖК, %	Содержа- ние примесей, %
бentonитовая глина	активирован- ный уголь	алюмосили- кат						
0	0	0	0,00	0,50	2,40	2,20	96,04	7,50
30	30	40	68,00	0,20	1,50	1,20	96,40	0,70
0	100	0	68,50	0,25	2,15	2,15	96,34	1,70
0	0	100	68,50	0,15	1,34	1,30	95,90	0,50
100	0	0	62,80	0,32	2,10	1,75	95,63	2,10

Таблица 8 – Показатели состава и качества концентрата ЭЭ ПНЖК, полученных в процессе очистки методом адсорбции

Показатель	Образцы концентрата этиловых эфиров жирных кислот					
	из ОРЖ 1		из ОРЖ 2		из ОРЖ 3	
	до очистки	после очистки	до очистки	после очистки	до очистки	после очистки
Цвет	темно-желтый	жёлтый	желтый	светло- жёлтый	светло- желтый	жёлтый
Запах	свойств. ЭЭ ПНЖК	свойств. ЭЭ ПНЖК	свойств. ЭЭ ПНЖК	свойств. ЭЭ ПНЖК	свойств. ЭЭ ПНЖК	свойств. ЭЭ ПНЖК
Кислотное число, мг КОН/г	0,5	0,2	0,7	0,3	0,6	0,3
Перекисное число, ммоль акт. кисл./кг	2,4	1,5	3,1	1,6	3,18	1,2
Альдегидное число, мг коричного альдегида/100 г	2,2	1,2	2,42	1,15	2,15	0,95
Содержание ПНЖК, % от суммы ЖК	96,04	96,40	90,5	91,1	89,5	90,8
Сумма ЭПК и ДГК %	75,03	75,15	62,04	63,12	71,17	72,25
Содержание примесей, %	7,5	0,7	6,5	0,5	7,5	0,8

Для установления срока годности было проведено исследование влияния различных антиокислителей (ионола, трет-бутилгидрохинона (ТБГХ), токоферолов, аскорбиновой кислоты) с добавлением пищевых эфирных масел (лимона, апельсина,

укропа, пихты) на стабильность концентрата ПНЖК омега-3 в процессе хранения при температуре хранения окружающего воздуха (от 18°C) и в бытовом холодильнике (5-8°C). Отмечено положительное влияние пихтового масла на стабильность концентрата ПНЖК омега-3 в процессе хранения, но через 6 мес. хранения показатели окислительной и гидролитической порчи выше уровня ПДК.

На рисунке 3 представлены изменения показателей качества концентрата ПНЖК омега-3 с ТБГХ и эфирными маслами лимона, укропа и апельсина. Анализ графиков показал, что наиболее эффективной является смесь ТБГХ и эфирного масла укропа.

Изучение изменения жирнокислотного состава концентрата ПНЖК омега-3 показало, что в процессе хранения происходит уменьшение содержания ПНЖК и увеличение содержания МНЖК и НЖК, более выраженные изменения происходят при температуре воздуха более 18 °С: в контрольном образце содержание жирных кислот с 5-ю и 6-ю двойными связями уменьшается почти в 2 раза. Изменение содержания жирных кислот с 4, 3, и 2 двойными связями при обеих температурах хранения не носит столь выраженный характер, вероятно потому, что пента- и гексаеновые жирные кислоты окисляются до ди-, три- и тетраеновых жирных кислот, а те в свою очередь – до МНЖК и НЖК, накопление которых особенно заметно в контрольных образцах в конце 15-ти месячного срока хранения. В образцах с маслом укропа происходит наименьшее снижение содержания пента- и гексаеновых кислот, что коррелируется с накоплением первичных и вторичных продуктов окисления липидов в процессе хранения.

Органолептическая оценка показала, что эфирные масла лимона и укропа помимо антиоксидантной активности способствуют улучшению и маскировке вкусовых характеристик этиловых эфиров ПНЖК омега-3.

Таким образом, установлено, что наибольшей антиокислительной активностью обладает смесь трет-бутилгидрохинона (0,04%), аскорбиновой кислоты (0,004%) и эфирного масла укропа (0,8%), и срок годности концентрата ПНЖК омега-3 с данной смесью антиокислителей при температуре 4-5°C составляет 12 месяцев.

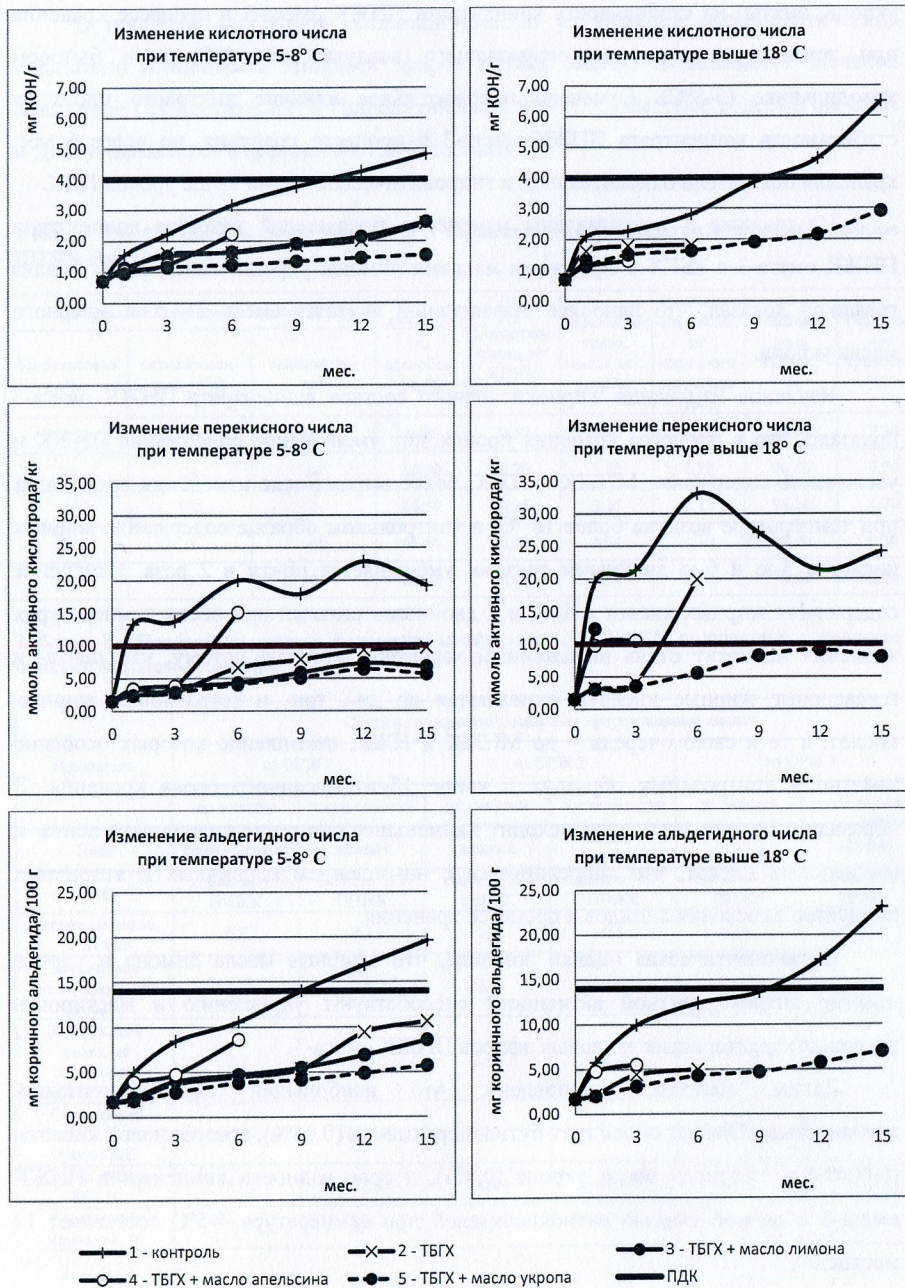


Рисунок 3. Изменение показателей качества концентрата ПНЖК омега-3 в процессе хранения

В пятой главе представлены результаты апробации разработанной технологии, на основании которых составлена технологическая схема получения концентрата ПНЖК омега-3 (рисунок 4).

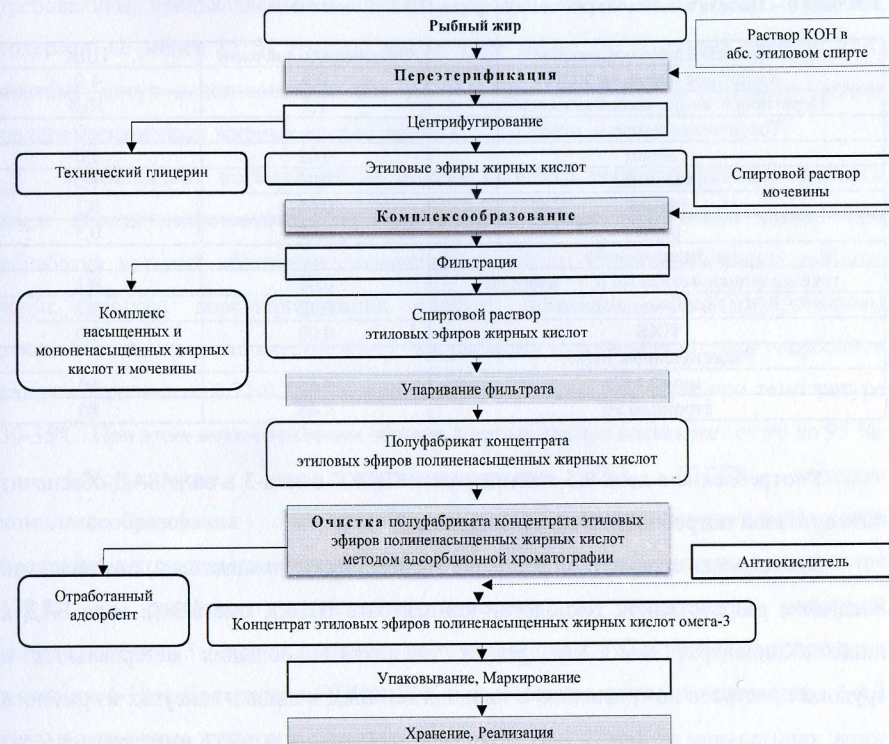


Рисунок 4. Технологическая схема получения концентрата ПНЖК омега-3 из рыбных жиров

На основании результатов проведенных исследований был разработан проект технической документации ТУ 10.41.12-071-00472124-2017 и ТИ к ТУ на производство концентрата ПНЖК омега-3, который может быть использован в качестве сырья для получения БАД к пище или для обогащения пищевых продуктов. Полученный концентрат ПНЖК омега-3 по показателям качества соответствует Единым санитарно-эпидемиологическим требованиям, предъявляемым к пищевым рыбным жирам, и ТР ЕАЭС 040/2016 (таблица 9). Концентрат ПНЖК омега-3 помимо антиатеросклеротического действия, также обладает гемостимулирующей активностью и радиозащитным действием, что

подтверждено биологическими испытаниями медицинского радиологического центра Минздрава России в г. Обнинск.

Таблица 9 – Показатели качества концентрата ПНЖК омега-3

Наименование показателя	Фактическое значение	ПДК
Кислотное число, мг КОН/г	0,9	4,0
Перекисное число, ммоль акт.кисл./кг	1,2	10,0
Токсичные элементы, мг/кг:		
свинец	0,02	1,0
мышьяк	0,03	1,0
кадмий	0,05	0,2
ртуть	0,02	0,3
Пестициды, мг/кг:		
гексахлорциклогексан (α , β , γ - изомеры)	0,07	0,1
ДДТ и его метаболиты	0,12	0,2
ПХБ	0,02	3,0
Радионуклиды, Бк/кг:		
цезий 137	< 15	60
стронций 90	< 48	80

Употребление в день 0,5 г концентрата ПНЖК омега-3 в виде БАД обеспечит 40% суточной потребности в омега-3 кислотах.

Проведенная сравнительная оценка экономических показателей, показала, что внедрение разработанной технологии концентрата ПНЖК омега-3 (в виде БАД к пище «Концентрат омега-3») требует значительно больших материальных и трудовых ресурсов по сравнению с технологией БАД к пище в капсулах из рыбного жира: капитальные затраты в 1,63 раза выше, затраты на сырьё и материалы в 6 раз выше. Но при этом прибыль от производства БАД к пище «Концентрат- ω 3» в 3,15 раз больше, а срок окупаемости в 3 раза меньше. Таким образом, экономический эффект от внедрения разработанной технологии при переработке 15 тыс. т рыбного жира в год может составить 16,3 млн.руб. при сроке окупаемости 1,1 года. Расчёт проведен в ценах января 2017 г. для г. Москва.

Выводы

1. Обоснована и разработана технология концентрата ПНЖК омега-3 на основе рыбных жиров, содержащая не менее 80 % этиловых эфиров полиненасыщенных жирных кислот омега-3, стабильная к окислению в процессе длительного хранения в присутствии антиоксидантов.

2. Установлено, что рыбные жиры, полученные из объектов промысла района Центрально-восточной Атлантики (скумбрии, ставриды, сардинеллы), по показателям безопасности соответствуют Единым санитарно-эпидемиологическим требованиям, предъявляемым к пищевым рыбным жирам, и ТР ЕАЭС 040/2016, содержат не менее 85 % триглицеридов и не менее 14 % суммы ЭПК и ДГК, поэтому могут использоваться для изготовления концентрата этиловых эфиров полиненасыщенных жирных кислот омега-3.

3. Составлена математическая модель процесса переэтерификации рыбного жира абсолютизированным этанолом в присутствии гидроксида калия, при обработке которой обоснован рациональный режим переэтерификации рыбного жира: процесс переэтерификации следует проводить абсолютизированным этиловым спиртом в количестве 45-47 % к рыбному жиру в присутствии гидроксида калия в количестве 0,72-0,75 % к массе жира в течение 3-х часов при температуре 30-35°C. При этом выход этиловых эфиров жирных кислот составляет от 90 до 95 %.

4. Установлено, что концентрирование ЭЭ ПНЖК методом комплексобразования с мочевиной в среде этилового спирта необходимо проводить в холодильном контуре при дробном добавлении мочевины в количестве 133 % от расчётного количества мочевины и соотношении этиловый спирт : мочевина 3:1 при охлаждении до температуры 4-5°C и проведении процесса в течение 6-12 ч. Содержание ЭПК и ДГК в целевом продукте увеличивается в 4-4,2 раза, и суммарные их потери с комплексом составляют 0,8-1,0 %.

5. Установлено, что в процессе очистки полуфабриката концентрата ЭЭ ПНЖК омега-3 методом адсорбционной хроматографии смесью в количестве 2 % к массе полуфабриката, включающего отбеленную глину, активированный уголь и алюмосиликаты в соотношении 3:3:4, продукт соответствует Единым санитарно-эпидемиологическим требованиям, предъявляемым к пищевым рыбным жирам, и ТР ЕАЭС 040/2016.

6. Изучено влияние различных антиоксидантов на показатели качества концентрата этиловых эфиров полиненасыщенных жирных кислот в процессе хранения, рекомендовано использование синтетического антиоксиданта на основе трет-бутилгидрохинона в количестве 0,04 % с добавлением эфирных масел укропа и

лимона для улучшения вкуса и запаха в количестве 0,8%. Срок годности с данными антиокислителями составляет не более 12 месяцев при температуре 4-5°C.

7. Разработана техническая документация на производство концентрата ПНЖК омега-3 и проведена производственная апробация разработанной технологии на базе Центра научно-экспериментальных технологий (ЦНЭТ) ВНИРО.

8. Экономический эффект от внедрения технологии концентрата ПНЖК омега-3 может составить 16,3 млн. руб. при сроке окупаемости 1,1 года.

По материалам диссертации опубликованы следующие работы:

Статьи в изданиях из перечня рецензируемых ВАК

1. **Баскакова Ю.А.**, Боева Н.П. Разработка технологии биологически активной добавки к пище «Концентрат омега 3» // Рыбное хозяйство. – 2015. - № 5. – С. 96-101.
2. **Баскакова Ю.А.**, Боева Н.П. Изучение влияния антиокислителей и эфирных масел на качество БАД к пище «Концентрат омега-3» // Труды ВНИРО. – 2017. – Т.165. – С. 118-126.
3. Боева Н.П., Сергиенко Е.В., Бредихина О.В., **Баскакова Ю.А.** Печень атлантических макрурусов – сырье для производства пищевого рыбного жира // Вестник биотехнологии и физико-химической биологии им. Ю.А. Овчинникова. – М.: Издательство: Информационно-аналитический центр медико-социальных проблем, 2013. – Т. 9. - № 1. – С. 14-20.

Патент

4. Патент 2614587 Способ получения витаминизированного концентрата этиловых эфиров полиненасыщенных высших жирных кислот из рыбного жира. Боева Н.П., **Баскакова Ю.А.** Опубл. 28.03.2017. Бюл. 10. 8 с.

Монография

5. Боева Н.П., Бредихина О.В., Петрова М.С., **Баскакова Ю.А.** Технология жиров из водных биологических ресурсов: Монография. – М.: Изд-во ВНИРО, 2016. – 108 с. ISBN 978-5-85382-475-1

Статьи в прочих изданиях

6. Сидоров Н.Н., Боева Н.П., Белоцерковец В.М., Макарова А.М., **Шатилова Ю.А.** (**Баскакова Ю.А.**), Конопляников А.Г. Разработка технологии биологически активной добавки к пище “Концентрат-ω3”. Изучение её биологической активности // Прикладная биохимия и технология гидробионтов: Труды ВНИРО том 143. – М., ВНИРО, 2004. – С. 143-148.
7. Боева Н.П., Сидоров Н.Н., Белоцерковец В.М., **Шатилова Ю.А.** (**Баскакова Ю.А.**) Использование эфирных масел для стабилизации концентрата ПНЖК // Прикладная биохимия и технология гидробионтов: Труды ВНИРО. – М., ВНИРО, 2004. – Т. 143. – С. 115-117.

8. **Баскакова Ю.А.**, Боева Н.П. Разработка технологии концентрата этиловых эфиров ПНЖК омега-3 // Тезисы V Международной научно-практической конференции «Пищевая и морская биотехнология», проводимой в рамках IV Международного «Балтийского морского форума» в период с 22 по 28 мая 2016 года в городе Калининград. Тезисы докладов. Часть 8. – Калининград: Изд-во БГАРФ, 2016. – С. 10-12..

9. Боева Н.П., Сидоров Н.Н., **Шатилова Ю.А.** (**Баскакова Ю.А.**), Белоцерковец В.М. Изучение влияния антиоксидантов фирмы Danisco на качество концентрата этиловых эфиров полиненасыщенных жирных кислот // Вестник АГТУ. Научный журнал. Спец. приложение к № 4 (27), июль - август. – Астрахань: АГТУ, 2005. – С. 70-73.

10. Сидоров Н.Н., Белоцерковец В.М., Макарова А.М., **Шатилова Ю.А.** (**Баскакова Ю.А.**) Разработка технологии и изучение гемостимулирующего и радиозащитного действия БАД к пище “Концентрат-ω3” // Материалы Международной научной конференции “Инновации в науке и образовании – 2004”. – Калининград, 2004. – С.93.

11. Сидоров Н.Н., Боева Н.П., Белоцерковец В.М., Макарова А.М., **Шатилова Ю.А.** (**Баскакова Ю.А.**) Разработка технологии и изучение гемостимулирующего и радиозащитного действия БАД к пище «Концентрат-ω3» // Сборник материалов конференции «Развитие рыбохозяйственного комплекса России». 22 июня 2004 года. – С.-Пб., 2004. – С. 91.

12. Боева Н.П., Сидоров Н.Н., **Шатилова Ю.А.** (**Баскакова Ю.А.**), Белоцерковец В.М. Разработка технологии БАД к пище “Концентрат-ω3” и изучение её показателей качества в процессе хранения // Тезисы научно-практической конференции «Значение биотехнологии для здорового питания и решения медико-социальных проблем». Калининград, 22-23 июня 2005 г. – М., МАКС Пресс, 2005. – С. 12-13.

13. **Баскакова Ю.А.**, Боева Н.П., Артемова А.Г. Новые технологии производства рыбного жира и продуктов на его основе // Современные проблемы и перспективы развития рыбохозяйственного комплекса: материалы V научно-практической конференции молодых ученых с международным участием. 17-18 апреля 2017 года, г. Москва / Под ред.: М.В. Сытовой, И.И. Гордеева, К.А. Жуковой. – М.: Изд-во ВНИРО, 2017. – С. 32-35.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ВБР – водные биологические ресурсы
ЖК – жирные кислоты
МНЖК – мононенасыщенные жирные кислоты
НЖК – насыщенные жирные кислоты
ОРЖ – образец рыбного жира
П – потери
ПНЖК – полиненасыщенные жирные кислоты
СК – степень концентрирования
ТБГХ – трет-бутилгидрохион
ЦВА – Центрально-Восточная Атлантика
ЭЭ – этиловые эфиры