

**НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ**

**ПОПОВА ІННА ВАДИМІВНА**

УДК. 66. 094.941:547.455.65

**ОБҐРУНТУВАННЯ ЕФЕКТИВНИХ СПОСОБІВ ГІДРОЛІЗУ ІНУЛІНУ  
ЦИКОРІЮ ТА ВИКОРИСТАННЯ ГІДРОЛІЗАТІВ В ХАРЧОВИХ  
ТЕХНОЛОГІЯХ**

Спеціальність: 05.18.05 - Технологія цукристих речовин та  
продуктів бродіння

**АВТОРЕФЕРАТ**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Київ 2007

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Національному університеті харчових технологій Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: кандидат хімічних наук, доцент  
**Лезенко Галина Олександрівна**  
Національний університет харчових  
технологій, кафедра органічної хімії, доцент

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор  
**Грабовська Олена В'ячеславівна**  
Національний університет харчових  
технологій, кафедра технології цукристих  
речовин, професор

кандидат технічних наук, старший науковий  
співробітник

**Савич Анатолій Никифорович**

ДНУ „Український науково-дослідний інститут  
цукрової промисловості”, заступник директора  
з наукової роботи

Захист відбудеться „26” грудня 2007 р. о 10-00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.058.04 Національного університету харчових технологій за адресою: 01033 м. Київ, вул. Володимирська, 68, аудиторія А-311.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного університету харчових технологій за адресою: 01033, м. Київ, вул. Володимирська, 68.

Автореферат розісланий „23” листопада 2007 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради, к.т.н., доц.

М.В. Карпутіна

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Проблема пошуку та розробки шляхів зменшення негативного впливу забруднення довкілля на здоров'я людей має глобальний характер. Особливого значення вона набуває для здоров'я населення України, що потерпає від наслідків Чорнобильської катастрофи. Погіршення здоров'я людей підсилюється неправильним харчуванням, зокрема вживанням рафінованих продуктів. Оздоровча продукція виробництва численних іноземних фірм часто не відповідає рекламованим якостям і має завищену ціну.

Тому актуальним є розроблення вітчизняних продуктів харчування лікувально-профілактичного призначення на основі місцевої рослинної сировини, зокрема інуліноносів. Важливим напрямом таких розробок є промислова переробка цикорію – інуліноносу, багатого на велику кількість цінних біологічно активних сполук протекторної та пребіотичної дії – з метою добування фруктозо-олігосахаридних сиропів для подальшого застосування у виробництві продукції оздоровчого харчування.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дослідження виконувалися відповідно до тематики науково-дослідних робіт по лінії Міносвіти України (наказ № 960 від 26.12.2004 р.) «Розроблення наукових основ використання природних пребіотиків у технологіях продуктів лікувально-профілактичного призначення (№ 0105U001188), що відповідає пріоритетному напрямку розвитку науки і техніки «Новітні технології та ресурсозберігаючі технології в енергетиці, промисловості та аграрно-промисловому комплексі», відповідно до тематики НУХТ «Розроблення технології молочних продуктів з цикорієм» (№ 2/04-5) виконаної разом з науковцями кафедри технології молока та молочних продуктів НУХТ.

Автор особисто брав участь у проведенні лабораторних і промислових досліджень, обробленні та аналізі отриманих результатів.

**Мета і завдання дослідження.** Мета роботи – на основі теоретичних і експериментальних досліджень розробити технологію високофруктозних продуктів з цикорію, зокрема фруктозо-інулоолігосахаридних сиропів, що містили би більшість біологічно активних складових цикорію та задовольняли потребам харчової промисловості у створенні харчових сумішей і продуктів лікувально-профілактичного призначення.

Для досягнення поставленої мети визначені такі завдання:

- провести теоретичні та експериментальні дослідження хімічного складу і технологічних характеристик рослинної сировини цикорію;
- дослідити взаємодію хімічних складових цикорію між собою та з іншими компонентами харчових сумішей;

- дослідити процеси комплексоутворення інуліну та вуглеводів – його структурних складових одиниць – з іншими компонентами у складі рослини цикорію та в умовах технологічної переробки;
- вивчити процеси гідролізу інуліну як основного джерела фруктози та інулоолігосахаридів у складі рослини цикорію за допомогою фізичних, хімічних і фізико-хімічних методів;
- вивчити вплив хімічних складових рослинної сировини цикорію на технологічний процес добування фруктозо-інулоолігосахаридних продуктів, зокрема вплив комплексоутворення на процеси гідролізу;
- здійснити квантово-хімічне моделювання молекул вуглеводів цикорію, зокрема інуліну та продуктів його часткового та повного гідролізу, встановити розподіл ефективних зарядів в молекулах вуглеводів, їх геометрію, взаємодію з білковими сполуками та вплив на ці процеси розведення у водних розчинах;
- оптимізувати умови добування фруктозо-інулоолігосахаридних сиропів на основі систематичних досліджень та математичного аналізу добутих даних;
- на основі проведених досліджень розробити технологічну схему добування фруктозо-інулоолігосахаридних сиропів, яка включає гідроліз цикорію з участю лимонної кислоти та апаратурне оформлення цієї схеми;
- розробити рецептури нових харчових продуктів функціонального призначення, які містять фруктозо-інулоолігосахаридні сиропи та екстракти цикорію;
- виконати експериментальну перевірку, промислове впровадження й аналіз ефективності запропонованих наукових і технічних рішень.

*Об'єкт дослідження* – свіжі коренеплоди цикорію, порошки сушеного та обсмаженого цикорію, інулін, модельні розчини вуглеводів та білкових речовин.

*Предмет дослідження* – способи гідролізу інуліну рослинної сировини цикорію для добування фруктозо-олігосахаридних продуктів, зокрема сиропів.

*Методи дослідження* – традиційні та удосконалені фізичні, хімічні, фізико-хімічні та аналітичні методи, виконані з використанням сучасних приладів, а також методи квантово-хімічного та математичного моделювання й оптимізації експериментальних даних.

**Наукова новизна отриманих результатів.** Удосконалено спосіб визначення мікро- та макроелементного складу рослинної сировини шляхом застосування недеструктивних рентгенофлуоресцентних методів аналізу.

Розроблено спосіб визначення малих та надмалих кількостей хімічних елементів у рослинній сировині з використанням вуглеводів як матриці в рентгенофлуоресцентному аналізі.

Доведено наявність комплексоутворення вуглеводів цикорію з іонами металів, амінокислотами та білковими сполуками як фактору впливу на вилучення інуліну з рослинної сировини та його гідроліз.

Здійснено квантово-хімічне моделювання геометрії молекул вуглеводів цикорію, розподілу ефективних зарядів, взаємодії з білковими сполуками та впливу на ці процеси розведення у водних розчинах.

Уперше досліджено процеси гідролізу інуліну цикорію під дією високовольтних електроіскрових розрядів та за субнульових температур і встановлено оптимальні умови цих процесів.

Визначено оптимальні параметри добування фруктозо-інулоолігосахаридних сумішей для виробництва оздоровчих продуктів.

### **Практичне значення отриманих результатів роботи.**

Розроблений спосіб отримання фруктозо-олігосахаридних сумішей (патент України №14753 від 15.05.2006р.) дозволяє одержувати фруктозо-інулоолігосахаридні суміші шляхом часткового гідролізу інуліну цикорію в нейтральних середовищах, без додавання хімічних реагентів, що не потребує витрат на додаткове очищення, і як наслідок цього утворення легкозасвоюваних фруктозовмісних олігосахаридів, котрі можуть бути використані як різновид розчинних дієтичних харчових волокон пониженої калорійності.

Розроблена технологічна схема добування фруктозо-інулоолігосахаридних сиропів з цикорію, яка пройшла успішні випробування та впроваджена на ВАТ «Славутський цикорієсушильний завод» м.Славута.

Розроблені корисні моделі напою (патент України № 21095 від 15.02.2007р.), пива (патент України №21096 від 15.02.2007р.) та морозива (патент України №18763 від 15.11.2006 р.), які містять фруктозо-інулоолігосахаридні сиропи, крупку та екстракт цикорію, мають високі органолептичні показники, повноцінний біохімічний склад та оздоровчі властивості та були впроваджені на науково-виробничому підприємстві «Гетьман», м.Львів.

Розроблений спосіб створення полісахаридних протекторних покриттів для стоматологічних пластмас (патент України №23095 від 10.05.2007 р.)

**Особистий внесок здобувача** полягає у розробленні методик досліджень, організації та проведенні експериментів, створенні лабораторних установок, обробленні та узагальненні результатів проведених фізико – хімічних досліджень в лабораторних та виробничих умовах, а також підготовленні та опублікуванні результатів досліджень.

У співавторстві проведено: розроблення способу одержання фруктозо-олігосахаридних сумішей за допомогою електроімпульсних розрядів - з к.х.н Лезенко Г.О., д.т.н.Українецем А.І., д.т.н. Хомічаком Л.М., к.т.н. Дашковським Ю.О., розроблення рецептури цикорієвмісного пива «Славянське» - з д.т.н. Домарецьким В.А., к.т.н. Кошовою В.М., розроблення

рецептури напою «Цикоринка» - з д.т.н. Домарецьким В.А., к.т.н. Кошовою В.М., розроблення способу виробництва молочного морозива – з д.т.н. Хомічаком Л.М., к.т.н. Поліщук Г.Є., розроблення неdestructивного методу рентгенофлуоресцентного аналізу елементного складу цикорної сировини - з д.т.н. Хомічаком Л.М., к.х.н. Павленко В.А., розроблення способу створення полісахаридних протекторних покриттів для стоматологічних пластмас – з к.х.н. Лезенко Г.О.

Аналіз та узагальнення результатів досліджень проведено спільно з науковим керівником к.х.н. Г.О. Лезенко.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення дисертаційної роботи доповідались на Міжнародній науково – технічній конференції “World of inulin & fructose” (Київ, 2004 р.), ХХ Українській конференції з органічної хімії (Одеса, 2004 р.), Міжнародній науково – практичній конференції «Мясная и молочная индустрия – 2006. Опыт. Проблемы. Перспективы развития» (Київ, 2006р.), Міжнародних наукових конференціях молодих вчених, аспірантів і студентів (Київ, 2004 - 2007 р.р.), Круглому столі Всеукраїнської екологічної ліги (ВЕЛ) „Проблеми екологічно безпечного харчування в Україні” (Київ, 2005 р.), засіданні Наукової Ради ВЕЛ „Екологічно безпечне харчування” (Київ, 2007 р.). Зразки морозива з цикорієм згідно патенту України № 18763 від 15.11.2006 р. експонувалися на виставці в рамках Міжнародної науково-практичної конференції „Світ холоду та морозива – 2006” (Київ, 2006 р.)

**Публікації.** За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 15 друкованих праць, із них: 4 статті у фахових наукових виданнях, затверджених ВАК України, 5 деклараційних патентів України, 6 тез доповідей на наукових конференціях.

**Структура та об’єм дисертації.** Дисертаційна робота складається із вступу, 6 розділів, висновків, списку використаних бібліографічних джерел, що включає 171 найменування вітчизняних та зарубіжних авторів та 13 додатків. Основний зміст роботи викладено на 145 сторінках друкованого тексту, містить 44 рисунка та 20 таблиць.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

**У вступі** обґрунтована актуальність теми, визначена мета та основні завдання досліджень, показана наукова новизна і практична цінність роботи.

**У першому розділі „Натуральні цукрозамінники вуглеводної групи: класифікація, виробництво, застосування”** розглянуто класифікацію та термінологію цукрозамінників вуглеводної групи. Висвітлено питання переваг глюкозо-фруктозних та високофруктозних сиропів, потреб у них та виробництва світовими виробниками. Проведено порівняльну характеристику способів гідролізу інуліну з метою добування високофруктозних продуктів.

Показано необхідність детального дослідження будови та реакційної здатності інуліну для пошуку оптимальних умов його гідролізу. Обґрунтовано вибір цикорію як найкращого сировинного джерела для добування фруктозо-інулоолігосахаридних продуктів. Розглянуто питання застосування високофруктозних та фруктозо-інулоолігосахаридних сиропів для виробництва харчових продуктів функціонального призначення.

На основі аналізу літературних даних вибрані основні напрями та сформульовані конкретні завдання досліджень.

У другому розділі „Об’єкти та методи досліджень” показано структурну блок-схему проведених досліджень за темою дисертаційної роботи і наведено характеристику об’єктів та методів досліджень. Об’єктами досліджень були свіжі коренеплоди цикорію, порошки сушеного та обсмаженого цикорію, інулін, модельні розчини вуглеводів та білкових речовин.

Для досягнення кінцевої мети досліджень – розробки оптимального способу гідролізу інуліновмісної цикорної сировини з метою добування фруктозо-інулоолігосахаридних продуктів було застосовано традиційні та удосконалені автором фізичні, хімічні, фізико-хімічні та аналітичні методи.

Для вивчення мінерального, вуглеводного та амінокислотного складу використано методи рентгенофлуоресцентного, амінокислотного аналізів, а також хроматографічні методи.

Взаємодію складових компонентів цикорію між собою вивчено з допомогою класичних хіміко-аналітичних методів комплексоутворення, а також дериватографії і поляриметрії.

Для вивчення процесів гідролізу інуліновмісної цикорної сировини було обрано фізичні, фізико-хімічні та хімічні методи – електрогідравлічну обробку, гідроліз за субнульових температур та гідроліз харчовою лимонною кислотою; для уточнення й оптимізації добутих даних використовували лазерно-дифракційні методи, мікрофотографію, а також методи квантово-хімічного та математичного моделювання й оптимізації експериментальних даних, зокрема методи молекулярної механіки.

Третій розділ „Вивчення хімічного складу цикорію та взаємодії компонентів цикорної сировини” присвячений дослідженню хімічного складу цикорію, зокрема вмісту мінеральних компонентів та біоорганічних сполук – амінокислот, а також їх взаємодії одне з одним як фактору впливу на перебіг технологічних процесів переробки цикорної сировини.

Наявність та кількісний вміст макро- та мікроелементів визначали з допомогою рентгенофлуоресцентного спектрофотометра РСФА фірми „Elvateх” з програмним забезпеченням Elva X при струмі на рентгенівській трубці 15  $\mu$ А і 35  $\mu$ А. Було виявлено наявність 20-ти елементів та кількісний вміст кожного з них у відсотках до загального вмісту мінеральних компонентів у коренеплодах цикорію, а також вплив термічної обробки на вміст окремих

елементів. Одержані результати є важливими з точки зору участі мінеральних сполук у перетвореннях органічних компонентів на проміжних стадіях технологічних процесів.

На основі проведених досліджень розроблено неструктивний метод аналізу мікрокількостей мінеральних компонентів у рослинній сировині з використанням вуглеводів як матриці у рентгенофлуоресцентних спектральних вимірюваннях.

Здійснено амінокислотний аналіз цикорію за допомогою автоматичного амінокислотного аналізатора ТТТ 339, встановлено кількісний вміст 17-ти амінокислот.

Модифікованим автором методом Асмуса (методом прямої лінії) встановлено склад комплексів кальцію з основною структурною ланкою молекули інуліну – фруктозою. Модифікація полягала у вимірюванні поляризації сумішей фруктози з солями кальцію у водних розчинах (порівняно з вимірюванням оптичної густини в класичному методі Асмуса). Доведено, що переважаючим у водному середовищі є співвідношення фруктоза –  $\text{Ca}^{2+}$  1:1.

Комплексоутворення інуліну та його структурних одиниць (фруктози, глюкози, сахарози) з іонами  $\text{Ca}^{2+}$  підтверджено дериватографічними дослідженнями. Для цього записували дериватограми інуліну та його структурних одиниць порівняно з відповідними сумішами з солями  $\text{Ca}^{2+}$  (із вмістом солі від 1 до 4% по масі вуглевода) на дериватографі системи Paulic, Paulic, Erdey в температурних інтервалах від 20 до 300°С. Про стабілізацію вуглеводів у присутності солей  $\text{Ca}^{2+}$  внаслідок комплексоутворення свідчили зміна ходу кривої ДТА та зменшення втрати маси порівняно з чистим вуглеводом (рис.1).

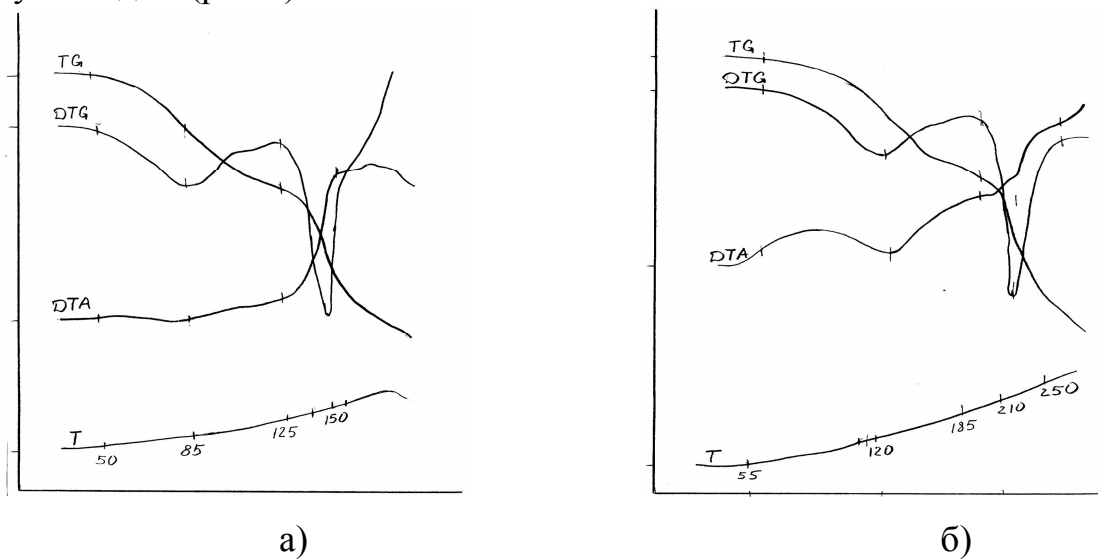


Рис.1. Дериваторами: а)чистого інуліну; б)з добавкою 4% іонів  $\text{Ca}^{2+}$

Одержані *in vitro* результати сприяють з'ясуванню ролі інуліну в засвоюванні кальцію організмом *in vivo*.

Вивчено взаємодію вуглеводів з амінокислотами і білковими речовинами в модельних сумішах з молярним співвідношенням „вуглевод – амінокислота” 1:1, 1:2 та 2:1 шляхом вимірювання поляризації сумішей у часі. На рис. 2 наведено діаграми залежності питомої поляризації від складу систем, за якими можна твердити про наявність взаємодії між досліджуваними сполуками, яка полягає в утворенні комплексів з різним співвідношенням складових, про що свідчать різні значення питомого обертання вихідної суміші та цієї самої системи через певний період часу.

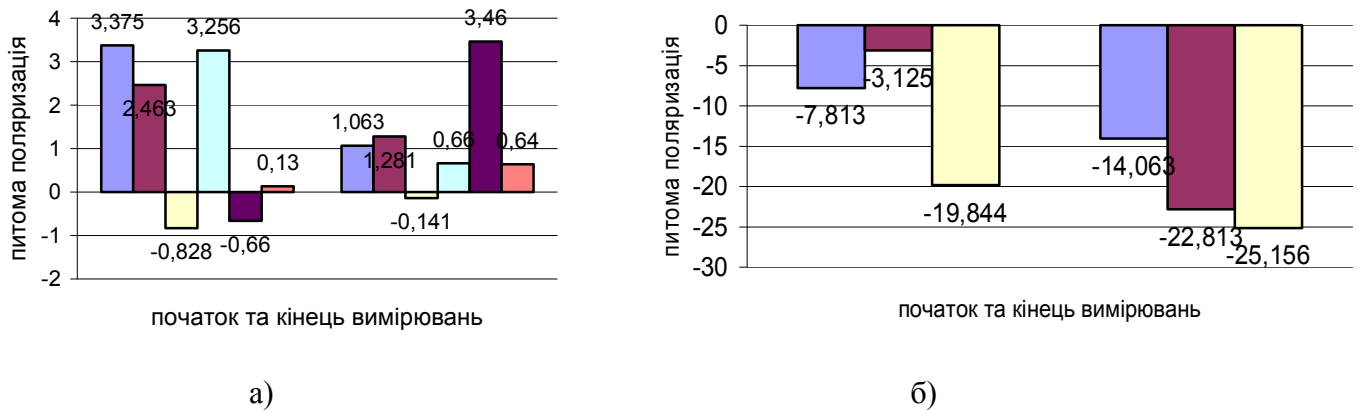


Рис. 2. Залежність змін питомої поляризації від складу системи:  
а) інулін – гліцин ; б) фруктоза – гліцин

Додатковим підтвердженням наявності взаємодії вуглеводів цикорію з амінокислотами та білковими сполуками були результати електрофоретичних досліджень амінокислотного та білкового складу молока при пастеризації в присутності екстракту цикорію.

Здійснено квантово-хімічне моделювання та оптимізацію геометрії молекули інуліну та інулоолігосахаридів з допомогою набору комп'ютерних спеціалізованих програм “HyperChem” версії 7.7. Доведено, що інулоолігосахариди з 6–8 фруктозними ланками мають переважно спіралеподібну будову, стабілізовану за рахунок водневих зв’язків. Подальше подовження полімерного ланцюга приводить до глобулярної структури. Перехід молекул інуліну та інулоолігосахаридів у водний розчин спричинює перетворення глобулярної структури в спіралевидну.

Просторова структура молекул інуліну та його полімергомологів безпосередньо впливає на перетворення цих сполук, зокрема на перебіг гідролізу (рис.3).

Оптимізовано геометрію структурних ланок молекули інуліну (рис.4) та розраховано розподіл ефективних зарядів на атомах Оксигену та Гідрогену, що дає можливість оцінити реакційну здатність, зокрема при гідролізі.

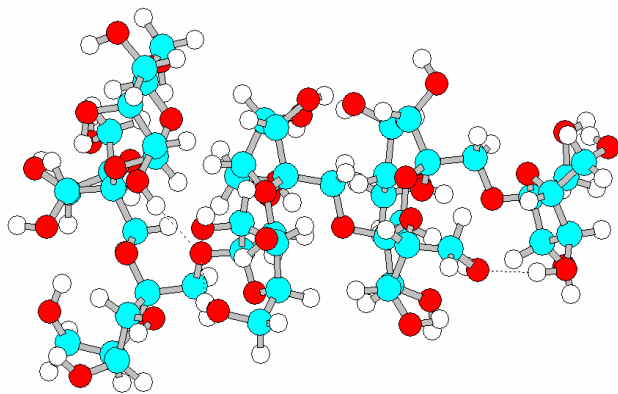


Рис. 3. Оптимізована геометрія молекули олігосахариду з 6 нарощеними залишками фруктози. Пунктирними лініями позначені водневі зв'язки.

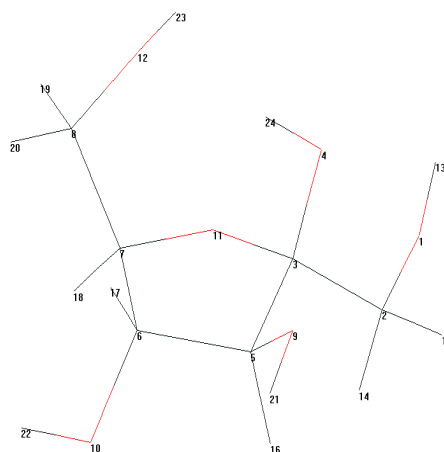


Рис. 4. Результати квантово-хімічної оптимізації геометрії молекули  $\beta$ -D-фруктофуранози методом РМ3.

У четвертому розділі „Дослідження та оптимізація перебігу гідролізу інуліну цикорію” наведено результати досліджень перебігу гідролізу інуліну під впливом фізичних факторів та хімічних агентів, застосування яких мінімізувало або виключало побічні процеси розкладу та утворення барвних речовин.

Здійснено гідроліз інуліну під впливом електроімпульсної обробки високовольтними розрядами у нейтральному водному середовищі без додавання хімічних агентів. Для цього готували розчини або суспензії інуліну з вмістом до 30 % СР у воді за кімнатної температури, які піддавали електрогідрравлічній обробці (ЕГО). За рахунок електрогідрравлічного ефекту та супутніх явищ, що мають місце під час високовольтного розряду в рідині відбувався розрив молекули інуліну по місцю глікозидних зв'язків між фруктозними структурними одиницями з подальшим приєднанням молекули води, тобто частковий гідроліз молекул інуліну. При цьому певна частина молекул інуліну перетворювалась у кінцевий продукт повного гідролізу – фруктозу. Ефект гідролізу досягався в нейтральному середовищі, без додавання будь-яких хімічних реагентів і не супроводжувався утворенням забарвлених побічних продуктів. Визначені оптимальні умови складали 25-30 імпульсів за напруги 35 кВ.

Запропоновано для контролю процесу гідролізу інуліну в суспензіях під час ЕГО застосовувати вимірювання розмірів частинок суспензії як важливого чинника перебігу процесу фрагментації та гідролізу. З допомогою методу лазерної дифракції доведено, що досліджуваний промисловий зразок порошку цикорію в основному складається з частинок діаметром  $\sim 200$   $\mu\text{m}$ , містить

значну кількість частинок діаметром  $\sim 100-50 \mu\text{m}$ , зі збільшенням кількості імпульсів до оптимального значення відносний вміст великих частинок зменшується, а маленьких (від  $10$  до  $5 \mu\text{m}$  та  $<1,0 \mu\text{m}$  зростає, що з очевидністю свідчить про фрагментацію макромолекули в результаті гідролізу под впливом електрогідрравлічної обробки, утворення з неї фрагментів олігоінулідів нижчого ступеню полімеризації і, відповідно, з меншим діаметром частинок (рис 5).

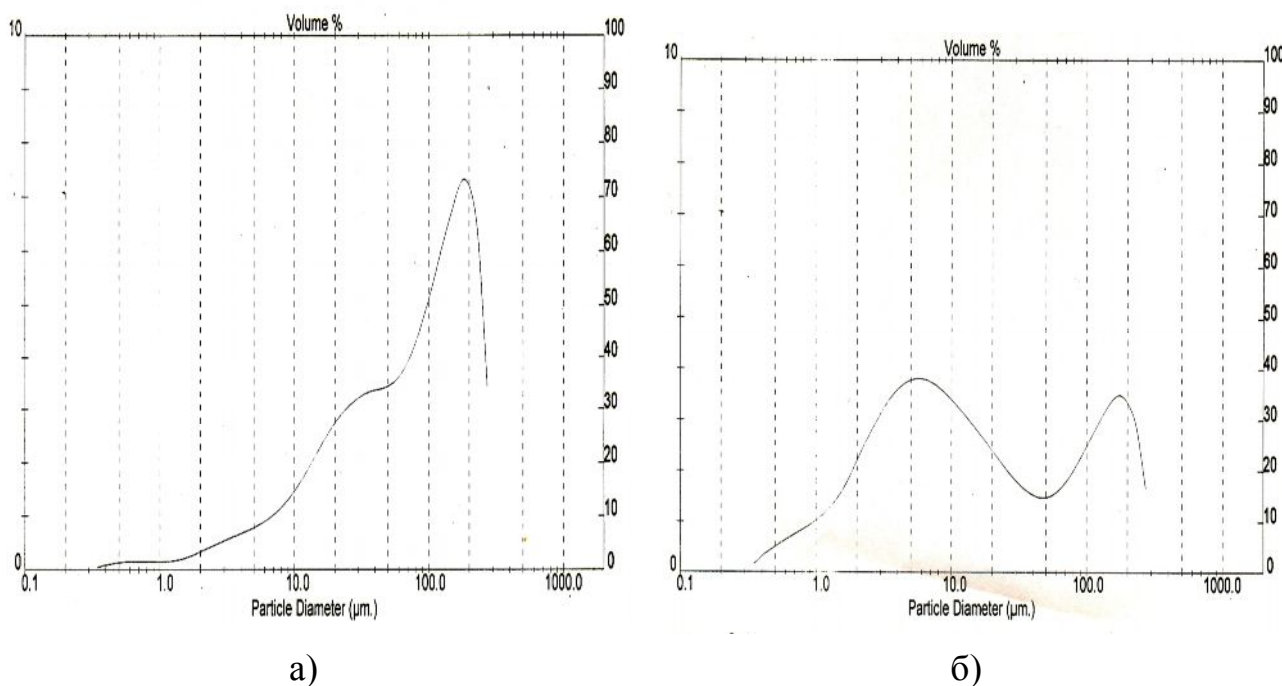


Рис.5. Розподіл частинок за розмірами у вихідній суспензії порошку цикорію та його гідролізатах після електрогідрравлічної обробки 35 кВ, 20 імпульсів: а)– вихідна суспензія до обробки; б)– режим ЕГО

Стан подрібнення твердої фази порошків цикорію додатково до описаного вище методу контролювали за допомогою серії мікрофотознімків, з допомогою яких можна співставити відносні розміри частинок суспензії.

Таблица

Залежність швидкості гідролізу від концентрації інуліну

		С, %	1	5	7,5	10	12,5	15	20
		С, г/л	10	50	75	100	125	150	200
$W_0 \cdot 10^{-4}$ г/л·хв.	$t = +10^0 \text{C}$		1,8	5,3	6,0	6,6	8,3	11,6	9,2
$W_0 \cdot 10^{-4}$ г/л·хв.	$t = -5^0 \text{C}$		2,3	6,0	7,0	8,3	11,0	16,6	11,7

Вивчено кінетику гідролізу інуліну за низьких температур та в заморожених суспензіях гідрохлоридної кислоти в залежності від концентрації інуліну, температури та вмісту кислоти. Зокрема, при збільшенні концентрації інуліну спостерігається закономірне пропорційне зростання швидкості

гідролізу, а при концентраціях вище 15 % спостерігається зменшення фруктози в гідролізаті – за рахунок рекомбінаційних процесів (табл.).

Встановлено, що гідроліз здійснюється як гетерогенна реакція з участю нерозчинних за умов досліду в воді та в водних розчинах соляної кислоти частинок суспензії інуліну. Швидкість цієї реакції підкоряється загальним закономірностям хімічних реакцій у заморожених системах, а саме:

$$V_P = V_{(HCl)} + V_{(инул)} = C_1 \cdot \Delta V_1 + C_2 \cdot \Delta V_2$$

$$W = k \cdot C_1 \cdot C_2 \cdot (V_0 / V_P) = k \cdot C_1 \cdot C_2 \cdot [V_0 / (C_1 \cdot \Delta V_1 + C_2 \cdot \Delta V_2)],$$

де  $C_1$  – концентрація HCl;  $C_2$  – концентрація інуліну;  $\Delta V_1$  та  $\Delta V_2$  – відповідні питомі об'єми;  $W$  – швидкість реакції.

Порядок реакції складе 0,6. Поблизу 0°С за рахунок фазового переходу „вода → лід” відбувається концентрування реакційної суміші в ділянках, що не замерзають, а це приводить до збільшення швидкості реакції при зниженні температури.

Досліджено процес гідролізу інуліну лимонною кислотою для потреб харчової промисловості. Вибір лимонної кислоти як каталізатора процесу гідролізу зумовлений її відносно м'якою дією на рослинні об'єкти при нагріванні, що забезпечує перебіг гідролізу полісахариду, але не приводить до утворення помітної кількості побічних продуктів. Крім того, цільовим призначенням використання добутих фруктозо-інулоолігосахаридних сиропів було їх застосування у виробництві напоїв та морозива, в рецептурах яких передбачене додавання лимонної кислоти. Поточний контроль процесу здійснювали за допомогою визначення редукувальних речовин (РР) у добутих продуктах і тонкошарової хроматографії в закріпленому шарі. Загальний вміст вуглеводів та вуглеводний склад продуктів визначали також із допомогою рідинної хроматографії високого тиску.

Для визначення оптимальних режимів процесу гідролізу вивчено залежності (за фіксованого значення 30 % вихідної концентрації цикорію в суспензіях) повноти гідролізу від кількості доданої лимонної кислоти, температури та тривалості процесу. В усіх випадках спостерігалось зростання вмісту РР в гідролізатах відповідно зростанню діючих факторів ( $C_{к-ти}$ ,  $t$ ,  $\tau$ ) до оптимальних значень, вище яких інтенсифікувалися побічні процеси (приклади залежностей виходу РР у гідролізаті від  $t^0$  та  $\tau$  гідролізу наведені на рис. 6, 7).

Встановлено оптимальні режими гідролізу для кашки подрібнених свіжих коренеплодів цикорію ( $C_{к-ти}=0,8\%$ ,  $t=65^\circ\text{C}$ ,  $\tau=120$  хв.) та для порошку сушеного цикорію ( $C_{к-ти}=0,9-1,0\%$ ,  $t=65^\circ\text{C}$ ,  $\tau=120$  хв.) шляхом систематичних досліджень та математичного аналізу добутих даних.

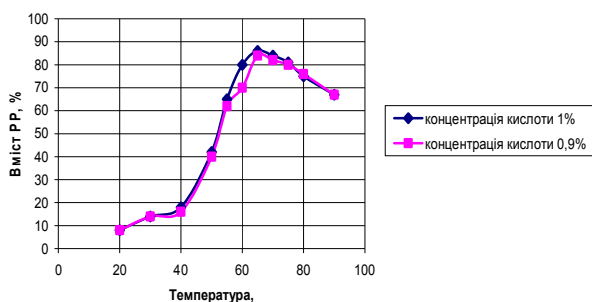


Рис.6. Залежність вмісту РР від температури для порошку цикорію за сталої тривалості процесу ( $\tau = 120$  хв.) і вихідного вмісту лимонної кислоти – 0,9 % та 1,0 %)

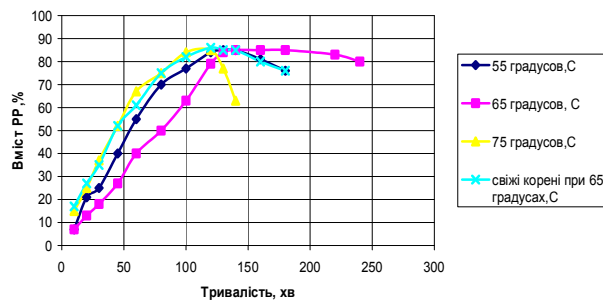


Рис.7. Залежності вмісту РР у гідролізатах цикорію від тривалості гідролізу за оптимальної температури та фіксованих вихідних значень вмісту лимонної кислоти.

**П'ятий розділ Розроблення принципів технологічних схем добування фруктозо-інулоолігосахаридних сиропів із цикорію** присвячений розробленню та експериментальній перевірці в умовах промислового виробництва технологічних схем добування фруктозо-інулоолігосахаридних сиропів із свіжих коренеплодів цикорію та із порошку сушених коренеплодів, а також за допомогою електроімпульсного оброблення.

Схеми розроблено на основі визначених оптимальних параметрів гідролізу цикорної сировини лимонною кислотою зі збереженням у кінцевому продукті максимальної кількості цінних мінеральних та органічних компонентів цикорію. Кожна схема розподіляється на три етапи: добування соку або суспензії з коренеплодів і порошку цикорію та подальший їх гідроліз з використанням лимонної кислоти; очищення і освітлення гідролізованого соку активованим вугіллям; згущення очищеного соку до сиропу.

Рекомендовано у фруктозо-інулоолігосахаридному виробництві використовувати апаратуру та комунікації з кислотоопірних матеріалів. Реактор гідролізу і випарні апарати рекомендовано виготовляти з неіржавіючої сталі. Технологічна схема добування фруктозо – олігосахаридного сиропу з сушеного цикорію не має принципових відмінностей від схеми добування сиропу з коренеплодів на стадіях гідролізу, очищення і випаровування і відрізняється підготовкою порошку цикорію до гідролізу.

Розроблені технологічні схеми пройли успішні напівпромислові випробування на ВАТ „Славутський цикорієсушильний завод” і були прийняті до впровадження.

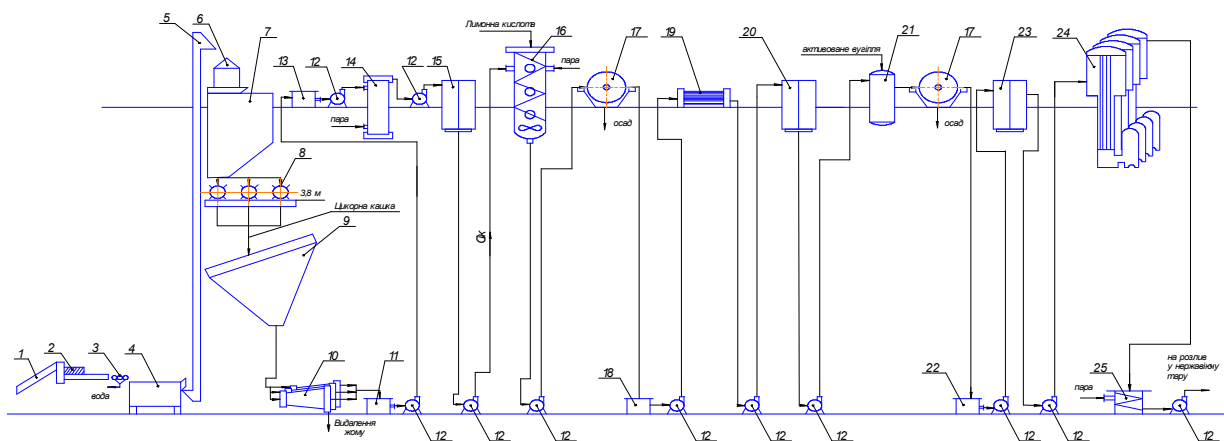


Рис. 8. Технологічна схема добування фруктозо - олігосахаридного сиропу зі свіжого цикорію: 1-гідротранспортер; 2-каменіуловлювач; 3-водовідокремлювач; 5-слеватор; 6-ваги; 7-бункер; 8-відцентрові тертки; 9-бункер цикорної кашки; 10-центрифуги безперервної дії; 11 - пульполовушка; 12 - насос; 13 - збірник соку; 14 - решифер; 15-мірник соку; 16 -реактор гідролізу з мішалкою; 17- вакуум-фільтр з намивним перлітовим шаром; 18 - збірник гідролізованого соку; 19- теплообмінника; 20- мірники гідролізату; 21- колона з активованим вугіллям; 22- збірник з мішалкою; 23 - мірник; 24 - вакуум-апарат системи Віганда; 25 - збірник готової продукції з паровим підігрівом і мішалкою.

У шостому розділі „Застосування фруктозо-інулоолігосахаридних продуктів у харчовій промисловості та медицині” наведено результати розроблення рецептур харчових продуктів оздоровчо-профілактичного призначення з фруктозо-інулоолігосахаридними сиропами і сумішами. Розроблено рецептуру безалкогольного напою, до складу якого входять виноградний і калиновий соки (40-50 та 13-18 % відповідно), фруктозо-інулоолігосахаридний сироп (28-43 %) та екстракт цикорію (0,5-1,6 %). На розроблену рецептуру одержано патент України № 21095.

Створено рецептуру цикорієвмісного пива з високим вмістом біологічно-активних речовин і мікроелементів. На розроблену рецептуру одержано патент України № 21096. Пиво і напій було впроваджено у виробництво на науково-виробничому підприємстві «Гетьман» м.Львів.

Розроблено рецептуру морозива з цикорною крупкою як натуральним наповнювачем з урахуванням високого вмісту в ній грубих харчових волокон, інуліну та його нижчих полімергомологів. На розроблену рецептуру одержано патент України № 18763.

## ВИСНОВКИ

1. Вивчено мінеральний склад рослинної сировини цикорію; методом рентгенофлуоресцентного аналізу визначено кількісний вміст 20-ти макро- та мікроелементів у складі коренеплодів цикорію.

2. Удосконалено спосіб визначення мікро- та макроелементного складу рослинної сировини шляхом застосування недеструктивних рентгенофлуоресцентних методів аналізу.

Розроблено спосіб визначення малих та надмалих кількостей хімічних елементів у рослинній сировині з використанням вуглеводів як матриці в рентгенофлуоресцентному аналізі.

3. Здійснено аналіз амінокислотного складу свіжих коренеплодів та сушеного порошку цикорію, в результаті чого визначено кількісний вміст 17-ти амінокислот.

4. Досліджено взаємодію вуглеводів з іншими хімічними складовими коренеплодів цикорію як фактору впливу на вилучення інуліну з рослинної сировини та його гідроліз.

Вивчено комплексоутворення інуліну та його структурних складових одиниць з іонами кальцію хіміко-аналітичними та дериватографічними методами.

Доведено наявність взаємодії між вуглеводами та білковими сполуками в модельних системах поляриметричними методами.

5. Методом квантово-хімічного моделювання за допомогою набору комп'ютерних спеціалізованих програм "HyperChem" версії 7.7. досліджено просторову будову молекул інуліну, інулоолігосахаридів та елементарних ланок цих полімерів; застосуванням напівемпіричного методу MNDO у параметризації PM3 розрахований розподіл ефективних зарядів на атомах вуглеводів, що безпосередньо впливає на їх реакційну здатність; методом AMBER, орієнтованим на органічні молекули та амінокислоти, підтверджено наявність взаємодії між вуглеводами – структурними складовими молекули інуліну, з одного боку, та амінокислотами, з другого боку.

Вивчено вплив гідратації на взаємодію між вуглеводами та амінокислотами методом молекулярної механіки; встановлено, що гідратація суттєво впливає на взаємодію між амінокислотою та сахаридом; у розведених розчинах взаємодія між амінокислотою та сахаридом відбувається гірше, ніж у концентрованих; гідратація спиртових груп сахариду носить динамічний характер.

6. Уперше досліджено процеси гідролізу інуліну цикорію під дією високовольтних електроіскрових розрядів. Вивчено вплив електрогідролічної обробки (ЕГО) на процес фрагментації інуліну у водних розчинах за кімнатної температури без додавання хімічних агентів. Встановлено оптимальні режими ЕГО (25-30 високовольтних імпульсів при напрузі 35кВ для 30%-них суспензій інуліну) для добування фруктозо-инулоолігосахаридних сумішей, які при цьому позбавлені домішок барвних речовин. На розроблений спосіб отримання фруктозо-олігосахаридних сумішей одержано патент України №14753 .

7. Визначено розміри частинок порошків інуліну та цикорію методом лазерної дифракції на різних етапах фрагментації, що використано як метод контролю процесу фрагментації інуліну до інулоолігосахаридів і фруктози.

8. Уперше досліджено кінетику гідролізу інуліну за низьких та субнульових температур, за яких практично загальмовані процеси утворення продуктів розкладу і барвних речовин. Обчислений порядок реакції гідролізу, що за цих умов дорівнює 0,6 – у відповідності до кінетичних особливостей реакцій у заморожених системах. Встановлено, що при заморожуванні до  $-5$  –  $-10^{\circ}\text{C}$  швидкість гідролізу зростає внаслідок концентрування компонентів суспензії у ділянках, які не замерзли. При  $+10^{\circ}\text{C}$  та  $-5^{\circ}\text{C}$  швидкості гідролізу практично однакові.

9. Вивчено перебіг гідролізу інуліну цикорію при дії харчової лимонної кислоти. За допомогою систематичного дослідження та математичного моделювання встановлено оптимальні умови гідролізу з метою добування фруктозо-інулоолігосахаридних продуктів (кількість лимонної кислоти – від 0,8 до 1,0% до маси цикорію, тривалість гідролізу – 120 хв. при температурі  $65^{\circ}\text{C}$ ).

Вміст легкозасвоюваних інулоолігосахаридів в одержаних продуктах забезпечує їх використання як різновиду розчинних дієтичних харчових волокон пониженої калорійності.

За допомогою рідинної хроматографії високого тиску встановлено, що за оптимальних гідроліз інуліну відбувається на 85 %, у гідролізаті фруктоза складає 83-85 %, на інулоолігосахариди припадає 17-15 %).

10. Досліджено основні особливості технологічних параметрів гідролізу інуліну свіжого і сушеного цикорію лимонною кислотою (від 0,8 до 1,0 % до маси цикорію), які становлять  $65^{\circ}\text{C}$  при тривалості 120 хвилин. Кінцевий продукт – фруктозо-олігосахаридний сироп з чистотою 95-96 % і сухими речовинами до 85%.

11. Розроблено технологічні схеми для перероблення свіжих коренеплодів і порошку сушеного цикорію. Апаратурне оформлення включає реактор гідролізу, фільтрувальну станцію з наливним перлітовим шаром і плівкову випарну станцію системи Віганда, що використовується в цукровому і крохмале-патоковому виробництві. У зв'язку з тим, що реакція середовища коливається від рН 3,5, а в реакційній колоні гідролізу - до рН 2,0 на ланці очищення іонітами, що зумовлено використанням для регенерації іонітів кислот і лугів, апаратуру і комунікації рекомендовано виготовляти з кислото- і корозійноопірних матеріалів.

Розроблена технологічна схема добування фруктозо-інулоолігосахаридних сиропів з цикорію, яка пройшла успішні випробування та впроваджена на ВАТ «Славутський цикорієсушильний завод» м.Славута.

12. Розроблено рецептури нових харчових продуктів функціонального призначення, які містять фруктозо-інулоолігосахаридні сиропи, крупку та

екстракт цикорію. Одержані продукти мають високі органолептичні показники, повноцінний біохімічний склад та оздоровчі властивості.

На розроблені корисні моделі одержано патенти України: напій (патент України № 21095), пиво (патент України № 21096), морозиво (патент України № 18763)

13. Рецептури напою і пива успішно пройшли випробування на підприємстві й були прийняті до впровадження у виробництво на науково-виробничому підприємстві «Гетьман», м.Львів.

14. Розроблено спосіб створення полісахаридних протекторних покриттів стоматологічних пластмас для застосування в медичній практиці (патент України № 23095)

### **ПЕРЕЛІК РОБІТ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ**

1. Попова І.В., Фещенко Г.П., Лезенко Г.О., Поліщук Г.Є. Дослідження взаємодії білкових речовин з вуглеводами у молочно-цикорних сумішах // Наукові праці НУХТ. – 2005. -№2. – С.15-18.

*Особистий внесок:* приймала участь у плануванні та проведенні експериментальних досліджень, проаналізувала їх результати та підготувала матеріал до публікації.

2. Попова І.В., Лезенко Г.О., Олійник А.В., Хомічак Л.М. Особливості перебігу і кінетики кріогідролізу інуліну // Наукові праці НУХТ. – 2007. -№2. – С.45-48.

*Особистий внесок:* провела підбір та теоретичний аналіз літературних джерел, експериментальні дослідження та підготувала матеріал до публікації

3. Попова И.В, Маринин А.В., Українець А.И., Лезенко Г.А., Васылив В.П., Дашковский Ю.А., Олишевский В.В. Получение фруктозо-олигосахаридных смесей с помощью электроимпульсных технологий. // Электронная обработка материалов. – 2007. -№2. – С.60-66.

*Особистий внесок:* організувала та провела експериментальні дослідження, аналіз отриманих результатів та підготувала матеріал до публікації.

4. Лезенко Г.А., Вдовенко А.О., Павленко В.А., Попова И.В., Хомичак Л.М. Рентгенофлуоресцентный анализ элементного состава сахаросодержащего сырья // Сахар. – 2007. - №2. – С.37-39.

*Особистий внесок:* приймала участь у проведенні досліджень, обробці експериментальних даних і оформленні статті

5. Деклараційний патент України № 14753 А. Спосіб одержання фруктозо-олігосахаридних сумішей / Попова І.В., Лезенко Г.О., Українець А.І., Хомічак Л.М., Дашковський Ю.О., Василів В.П., Маринін А.І. Опубл. 15.05.2006. Бюл.№5.

*Особистий внесок:* провела патентний пошук, приймала участь в експериментальних дослідженнях, узагальненні їх результатів, підготовці матеріалів та написанні заявки на патент України.

6. Патент України № 21096 А. Цикорієвмісне пиво «Славянське» / Попова І.В., Кошова В.М., Лезенко Г.О., Домарецький В.А., Маліновський Г.Т. Опубл. 15.02.2007. Бюл.№2.

*Особистий внесок:* провела патентний пошук, приймала участь в організації та проведенні експериментальних досліджень, узагальненні їх результатів, підготовці матеріалів та написанні заявки на патент України.

7. Патент України № 21095 А. Напій «Цикоринка» / Попова І.В., Домарецький В.А., Лезенко Г.О., Кошова В.М., Штульберг Є.Г., Фролова Н.Е., Опубл. 15.02.2007. Бюл.№2.

*Особистий внесок:* провела патентний пошук, приймала участь в організації та проведенні експериментальних досліджень, узагальненні їх результатів, підготовці матеріалів та написанні заявки на патент України.

8. Патент України № 18763 А. Спосіб виробництва молочного морозива / Хомічак Л.М., Поліщук Г.Є., Фещенко Г.П., Попова І.В., Лезенко Г.О., Рибак О.М., За луцький Я.М. Опубл. 15.11.2006. Бюл.№11.

*Особистий внесок:* провела патентний пошук, приймала участь в організації та проведенні експериментальних досліджень, узагальненні їх результатів, підготовці матеріалів та написанні заявки на патент України.

9. Деклараційний патент України № 23095 А. Спосіб створення полісахаридних протекторних покриттів для стоматологічних пластмас / Попова І.В., Орлов В.А., Лезенко Г.О. Опубл. 10.05.2007. Бюл.№5.

*Особистий внесок:* провела патентний пошук, приймала участь в організації та проведенні експериментальних досліджень, узагальненні їх результатів, підготовці матеріалів та написанні заявки на патент України.

10. Popova I., Lezenko G., Khomichak L., Olyinik A. The kinetic investigation of inulin hydrolysis // International Workshop “World of Inulin & fructose”. – Kyiv (Ukraine), 2004. – P.14.

*Особистий внесок:* приймала участь у проведенні експериментальних досліджень, обробці отриманих даних та написанні тез доповіді.

11. Лезенко Г.О., Попова І.В., Хомічак Л.М., Вдовенко О.О., Павленко В.О. Властивості та перетворення природних фруктанів / Тези доповідей XX Української конференції з органічної хімії, 20-24 вересня 2004 р., м.Одеса, Україна, Ч.ІІ., с.422.

*Особистий внесок:* приймала участь у плануванні та проведенні експериментальних досліджень, обробці отриманих даних та написанні тез доповіді.

12. Попова І.В., Лезенко Г.О. Вивчення взаємодії вуглеводів з білками // Екологічна безпека харчування. – Київ, 2005. – №10. – С.14-16.

*Особистий внесок:* приймала участь у плануванні та проведенні експериментальних досліджень, обробці отриманих даних та написанні тез доповіді.

13. Попова І.В., Лезенко Г.О., Зуб В.Д., Вдовенко О.О. Моделювання взаємодії вуглеводів з білковими речовинами у складі рослинної сировини. / Тези доповідей ІХ Міжнародної Науково-технічної конференції «Нові технології та технічні рішення в харчовій та переробній промисловості: сьогодення та перспективи», 17-19 жовтня 2005р., м. Київ, с.5.

*Особистий внесок:* приймала участь у плануванні та проведенні експериментальних досліджень, обробці отриманих даних та написанні тез доповіді.

14. Лезенко Г.О., Вдовенко О.О., Павленко В.О., Попова І.В. Використання рентгенофлуоресцентного аналізу для визначення якості цикорію та продуктів його переробки. / Тези доповідей ІХ Міжнародної Науково-технічної конференції «Нові технології та технічні рішення в харчовій та переробній промисловості: сьогодення та перспективи», 17-19 жовтня 2005р., м. Київ, с.56-57/ Тези доповідей ІХ Міжнародної Науково-технічної конференції «Нові технології та технічні рішення в харчовій та переробній промисловості: сьогодення та перспективи», 17-19 жовтня 2005р., м. Київ, с.5.

*Особистий внесок:* приймала участь у плануванні та проведенні експериментальних досліджень, обробці отриманих даних та написанні тез доповіді.

15. Лезенко Г.О., Вдовенко О.О., Павленко В.О., Попова І.В. Квантово-хімічне моделювання можливої будови інуліну та потенційних центрів зв'язування йонів металів. / Тези доповідей ІХ Міжнародної Науково-технічної конференції «Нові технології та технічні рішення в харчовій та переробній промисловості: сьогодення та перспективи», 17-19 жовтня 2005р., м. Київ, с.56.

*Особистий внесок:* приймала участь у плануванні та проведенні експериментальних досліджень, обробці отриманих даних та написанні тез доповіді.

## **АНОТАЦІЯ**

**Попова І.В. Обґрунтування ефективних способів гідролізу інуліну цикорію та використання гідролізатів в харчових технологіях. – Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.18.05 – Технологія цукристих речовин та продуктів бродіння. – Національний університет харчових технологій, Київ, 2007.

Дисертація присвячена створенню технології фруктозо-олігосахаридних продуктів на основі переробки природного інуліноноса цикорія. В дисертації представлено результати теоретичних та експериментальних досліджень хімічного складу цикорію та взаємодії його окремих складових в умовах технологічної обробки.

Здійснено квантово-хімічне моделювання будови інуліну, інулоолігосахаридів та їх структурних одиниць, в результаті якого встановлено їх просторову будову, передбачено взаємодію з білковими сполуками, з'ясовано вплив розведення у водних розчинах на реакційну здатність.

Проведено дослідження процесів фрагментації та гідролізу інуліну цикорію фізичними та хімічними методами. Визначено оптимальні режими гідролізу інуліну цикорію за участю лимонної кислоти.

Розроблено технологічні схеми добування фруктозо-інулоолігосахаридних продуктів із свіжих коренеплодів цикорію та із порошку сушеного цикорію.

Створені рецептури оздоровчо-профілактичних продуктів функціонального призначення з вмістом інулоолігосахаридних. Запропонований спосіб створення захисних покриттів стоматологічних пластмас з допомогою інуліну.

Ключові слова: інулін, цикорій, інулоолігосахариди, гідроліз, кріогідроліз, фруктозо-інулоолігосахаридні продукти, функціональні продукти.

## АННОТАЦІЯ

**Попова И.В. Обоснование эффективных способов гидролиза инулина цикория и использование гидролизатов в пищевых технологиях. – Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.18.05 – технология сахаристых веществ и продуктов брожения. – Национальный университет пищевых технологий Министерства образования и науки Украины, Киев, 2007.

Диссертация посвящена созданию технологии фруктозо-инулолигосахаридных продуктов на основе переработки природного инулиноноса цикория.

Детально изучен качественный и количественный макро- и микроэлементный состав цикория с помощью рентгенофлуоресцентной спектроскопии. Предложен метод неdestructивного анализа микроколичеств минеральных компонентов в растительном сырье с использованием углеводов в качестве матрицы в рентгенофлуоресцентных измерениях.

Установлено количественное содержание 17-ти аминокислот в корнеплодах цикория. Исследовано взаимодействие углеводов с другими химическими составляющими цикория как фактор влияния на извлечение инулина из растительного сырья и его гидролиз. Изучено комплексобразование инулина и его структурных единиц с солями кальция химико-аналитическими и дериватографическими методами. Доказано взаимодействие углеводов с белковыми веществами цикория поляриметрическими методами.

Методом квантово-химического моделирования исследована пространственная структура инулина, инулоолигосахаридов и их элементарных звеньев – моно- и дисахаридов; рассчитано распределение эффективных зарядов на атомах кислорода и водорода, что непосредственно влияет на их реакционную способность, в частности в реакциях гидролиза; подтверждено наличие взаимодействия между углеводами и белковыми веществами. Изучено влияние гидратации на реакционную способность инулина и его полимергомологов методом молекулярной механики.

Исследованы процессы фрагментации и гидролиза инулина цикория под действием высоковольтных импульсных разрядов при комнатной температуре без добавления химических агентов. Установлены оптимальные режимы электрогидравлической обработки суспензий инулина и цикория для получения фруктозо-инулоолигосахаридных смесей, которые при этом не содержат примесей красящих веществ. Методом лазерной дифракции изучены размеры частичек инулина и порошков цикория на различных этапах фрагментации, что использовано как метод контроля процесса.

Изучена кинетика гидролиза инулина при низких и субнулевых температурах в замороженных растворах гидрохлоридной кислоты, рассчитан порядок реакции в этих условиях.

Изучено протекание гидролиза инулина цикория при действии лимонной кислоты – для нужд пищевой промышленности. Определены оптимальные условия гидролиза с целью получения фруктозо-инулоолигосахаридных продуктов. Состав гидролизатов контролировали с помощью жидкостной хроматографии высокого давления. Показано, что содержание легкоусвояемых инулоолигосахаридов в полученных продуктах обеспечивает их применение в качестве растворимых диетических пищевых волокон.

Разработаны технологические схемы получения фруктозо-инулоолигосахаридных сиропов из свежих корнеплодов цикория и порошков сушеного цикория.

Разработаны рецептуры новых пищевых продуктов функционального назначения, содержащих фруктозо-инулоолигосахаридные сиропы. Разработан способ создания полисахаридных защитных покрытий для стоматологических пластмасс с помощью инулина.

Ключевые слова: инулин, цикорий, инулоолигосахариды, гидролиз, криогидролиз, фруктозо-инулоолигосахаридные продукты, функциональные продукты.

#### ANNOTATION

**Popova I.V. Effective methods ground of chicory inuline hydrolysis and using hydrolysates in food industry. – Manuscript.**

Thesis for Candidate of the Technic Sciences Degree, Speciality 05.18.05 – Technology of Sugar (Saccharides) Substances and fermentation products, National University of Food Technologies, Kyiv, 2007.

The dissertation is devoted to outworking the technologies of fructose-inuloolygosaccharide products based on natural inulin-containing crop – chicory. The results of theoretical and experimental researches of chemical content of chicory as well as interaction of its chemical substances one with another under technological procedures are represented in dissertation.

Quantum-chemical modeling of inulin, inuloolygosaccharides and their structural units, the interaction of carbohydrates with nucleic substances is predicted, the influence of water solution concentration on reactivity was estimated.

The investigation of fragmentation and hydrolysis processes of chicory inulin was performed by physical and chemical methods. Optimal conditions of inulin hydrolysis by citric acid were established.

The technological schemes of fructose-inuloolygosaccharides products manufacturing was outworked, using chicory raw material and dried chicory powder.

The receptures of functional food products with fructose-inuloolygosaccharides syrup was outworked. The method of protecting dental polymers by inulin-covering was proposed.

Key words: inulin, chicory, inuloolygosaccharides, hydrolysis, cryohydrolysis, fructose-inuloolygosaccharide products, functional products.