

ПИЩЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

МРНТИ 65.33.03

*И.Ж. Темирова¹, Ж.Н. Шаймерденов¹, А.Б. Далабаев¹,
А.Б. Альдиева¹, Б.А. Сакенова¹, К.З. Жунусова¹, Н. Ж. Муслимов¹*

¹Казахский научно-исследовательский институт перерабатывающей
и пищевой промышленности, Астанинский филиал,
г.Нур-Султан, Казахстан

ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИЯ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СМЕСИ ЖИРОВ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ХЛЕБОПЕЧЕНИИ

Аннотация. Жировые продукты являются важным компонентом дополнительного сырья, применяемого при производстве хлебобулочных изделий. Они используются для улучшения реологических свойств теста, повышения вкусовых качеств и пищевой ценности хлебобулочных изделий, улучшения их усвояемости. В исследовании проводилась химическая переэтерификация трехкомпонентной смеси на основе полностью гидрогенизированного, пальмового и рапсового масел в соотношении 20/20/60 соответственно с получением переэтерифицированного жира для использования в хлебопечении. В статье представлены результаты исследования жирнокислотного состава, температуры плавления, содержания твердых триглицеридов (ТТГ) и трансизомеров жирных кислот переэтерифицированного жира. Полученный, таким образом, переэтерифицированный жир обладал заданными физико-химическими свойствами, имел необходимый диапазон пластичности и по содержанию трансизомеров жирных кислот соответствовал требованиям действующего законодательства.

Ключевые слова: Трансизомеры жирных кислот, переэтерификация, гидрогенизация, переэтерифицированные жиры.

• • •

Түйіндеме. Май өнімдері нан-тоқаш өнімдерін өндіру кезінде қолданылатын қосымша шикізаттың маңызды компоненті болып табылады. Олар қамырдың реологиялық қасиеттерін жақсарту, нан-тоқаш өнімдерінің дәмдік сапасын және тағамдық құндылығын арттыру, олардың сіңімділігін жоғарылату үшін қолданылады. Бұл жұмыста толық гидрогенизацияланған май, пальма майы және рапс майы негізінде 20/20/60 қатынасында нан пісіруде қолдану үшін үш компонентті қоспаны химиялық қайта этерификациялау жүргізілді. Мақалада май қышқылы құрамын, балқу температурасын, қатты триглицеридтердің құрамы (ҚТҚ) және қайта этерификацияланған майдың май қышқылдарының трансизомерлерін зерттеу нәтижелері берілген. Осылайша, алынған қайта этерификацияланған май физика-химиялық қасиеттерге ие болды, иілгіштіктің қажетті диапазоны

Источник финансирования исследований. Бюджетная программа 217 Министерство образования и науки Республики Казахстан.

алынды және май қышқылдарының трансизомерлерінің құрамы бойынша қолданыстағы заңнама талаптарына сәйкес келді.

Түйінді сөздер: Май қышқылдарының трансизомерлері, қайта этерификация, гидрогенизация, қайта этерификацияланған майлар.

• • •

Abstract. Fat products are important components of additional raw materials used to make bakery products. They are used to improve the rheological properties of the dough, improve the taste and nutritional value of bakery products, and improve their digestibility. In this study, chemical interesterification of a three-component blend based on fully hydrogenated oil, palm oil, and rapeseed oil in a ratio of 20/20/60, respectively, was performed to obtain interesterified fat for use in baking. The article presents the results of the study of fatty acid composition, melting point, content of solid triglycerides (STG) and trans-isomers of fatty acids of interesterified fat. To identify the optimal conditions for the process in enlarged experiments, mathematical processing of experimental data was performed to obtain regression equations, on the basis of which the optimization of the chemical interesterification process was carried out, which allowed determining its optimal operating modes: temperature of the process, amount of catalyst, duration of the interesterification process on the optimization criterion – the content of trans-isomers of fatty acids. The interesterified fat obtained in this way had the specified physical and chemical properties, had the necessary range of plasticity, and the content of trans-isomers of fatty acids met the requirements of the current legislation.

Keywords: trans-isomers of fatty acids, interesterification, hydrogenation, interesterified fats.

Введение. В связи с ограниченностью твердых натуральных жиров, применяемых в различных отраслях пищевой промышленности, широкое применение находят жиры, подвергшиеся модификации. Частичная гидрогенизация до недавнего времени являлась основным методом модификации жиров, позволяющая получать продукты с повышенной температурой плавления, с высокой твердостью и стойкостью к процессу окисления, но характеризовалась образованием большого количества трансизомеров жирных кислот. Многолетние исследования показали негативное влияние трансизомеров жирных кислот на метаболические процессы, происходящие в организме человека. Так, неоднократно подтверждалось, что длительное употребление продуктов, содержащих трансизомеры жирных кислот увеличивают риск возникновения сердечно-сосудистых заболеваний из-за повышения уровня холестерина и липопротеидов низкой плотности [1]. Они вызывают неинфекционные заболевания, такие как диабет II типа и метаболический синдром [2].

В связи с доказанным вредным воздействием трансизомеров жирных кислот Всемирная организация здравоохранения рекомендовала снизить уровень их потребления до 1% от суточной калорийности рациона. Во многих странах ввелись законодательные ограничения по содержанию трансизомеров жирных кислот в продуктах питания, в частности в масложировых.

В настоящее время переэтерификация является широко используемым методом модификации для получения жиров с требуемыми структурно-реологическими характеристиками [3]. Этот метод изменяет физические свойства масел и жиров путем перераспределения остатков жирных кислот. За счёт этого происходит изменение глицеридного состава жировой смеси без изменения жирнокислотного состава [4]. По типу используемого катализатора переэтерификацию подразделяют на химическую и энзимную [5]. При энзимной переэтерификации используют фермент липазу и процесс проводят при низкой температуре, так как более высокая температура вызывает дезактивацию фермента. Реакция протекает относительно медленно и может быть остановлена в любое время, что позволяет получить требуемую степень переэтерификации. Ферменты для проведения переэтерификации лучше использовать в иммобилизованном виде, то есть искусственно связанным с каким-либо нерастворимым носителем. В отличие от свободных ферментов иммобилизованные имеют ряд преимуществ: легкость выведения из реакционной среды, многократное использование, обеспечение непрерывности процесса [6].

Однако недостатки энзимной переэтерификации заключаются в относительно высокой стоимости ферментов и тщательной подготовки исходных жиров перед проведением процесса из-за высокой чувствительности ферментов. Наиболее распространенный тип переэтерификации - химическая, протекает при использовании в качестве катализаторов этилатов или метилатов щелочных металлов [7]. За счёт использования новых порций катализатора для каждой следующей партии масла получается продукт с постоянными физико-химическими характеристиками. Он требует проведения тщательной очистки готового продукта с целью выведения катализатора, что влечет дополнительные потери продукта. В настоящее время взамен частично гидрогенизированных растительных масел, характеризующихся высоким содержанием трансизомеров жирных кислот, в развитых странах используют химическую или энзимную переэтери-

фикацию смеси полностью гидрогенизированных твердых масел не содержащих трансизомеров жирных кислот или твердых тропических масел с различными жидкими маслами [8]. Так как известно, что при полной гидрогенизации в жирах трансизомеры жирных кислот не образуются поскольку все двойные связи насыщаются атомами водорода. Однако наибольший недостаток полностью гидрогенизированных масел - преобладание тристеарина, наиболее тугоплавкой фракции триглицеридов (68°C). Исследования по содержанию этой фракции в переэтерифицированных и непереэтерифицированных смесях с различным содержанием полностью гидрогенизированного масла позволили сделать вывод, что переэтерификация способствует существенному снижению содержания тристеарина в смесях. Таким образом, современным методом получения модифицированных жиров без содержания или со сниженным содержанием трансизомеров жирных кислот и с требуемыми структурно-реологическими характеристиками, в том числе имеющих оптимальные профили кривых плавления, являются переэтерификация.

Материалы и методы исследования. Рафинированное рапсовое масло отечественного производства, полностью гидрогенизированное масло М6 и пальмовое масло.

Подготовка смеси. Для проведения процесса химической переэтерификации готовили трехкомпонентную жировую смесь состоящую из полностью гидрогенизированного, пальмового и рапсового масел в соотношении 20:20:60. Смешивание и подогрев смесей до температуры нейтрализации 70°C произвели непосредственно в нейтрализаторе. Щелочную нейтрализацию смесей жиров осуществляли периодическим способом раствором щелочи концентрацией 60 г/дм³, разделение фаз произвели центрифугированием. После отделения соапстока непромытые смеси жиров, содержащие не более 0,1% мыла, направили на сушку. Глубокую сушку смесей жиров до влажности не более 0,015% произвели в реакторе для переэтерификации при температуре 130°C и остаточном давлении не более 4 кПа. Высушенные смеси жиров охладили для переэтерификации до 80°C.

Процесс проведения химической переэтерификации. Процесс химической переэтерификации проводили в лабораторных условиях, по классическому методу в лабораторном химическом реакторе, снабженном верхнеприводной мешалкой, со скоростью перемешивания 500 об./мин. Исходное сырье было предварительно подвергнуто нейтрализации и глубокой сушке. Порошкообразный катализатор

вводили в количестве 1,2 г в реактор, находящийся под вакуумом при работающей мешалке. Для завершения процесса переэтерификации смесь жиров с катализатором выдержали в реакторе при смешивании и температуре 110°C и продолжительности процесса переэтерификации 120 мин. до появления характерного коричневого цвета, указывающего на достаточное количество катализатора и нормальное протекание процесса переэтерификации. В ходе реакции с использованием метилата натрия образуются мыла и метиловые эфиры жирных кислот. Каждый моль метилата натрия, добавляемый к жиру, как правило, дает один моль метиловых эфиров жирных кислот и один моль мыла. Как следствие, в переэтерифицированном жире возрастает содержание ПАВ - моноглицеридов, особенно диглицеридов, которые не всегда благотворно отражаются на его качестве и создают проблемы на следующих стадиях обработки жира из-за эмульгирования. Поэтому, по окончании выдержки процесса переэтерификации, дезактивировали остаток катализатора путем внесения горячей воды, с отстаиванием для разделения фаз. Отделившийся мыльный раствор сливали. Переэтерифицированный жир с целью удаления остатков мыла обработали 5%-ным раствором лимонной кислоты. Далее высушили под вакуумом.

Определение жирнокислотного состава. Определение жирнокислотного состава жира проводилось на газовом хроматографе модели GX 1000 «Хромос» с пламенно-ионизационным детектором по ГОСТ 30418-96 Метод определения жирнокислотного состава, основан на превращении триглицеридов жирных кислот в метиловые эфиры жирных кислот и газохроматографическом анализе последних. Метод применим в диапазоне массовых долей жирных кислот 0,1-100%.

Сущность метода. Пробу испытуемого масла хорошо перемешивают. В стеклянную пробирку берут пипеткой 2-3 капли масла, растворяют их в 1,9 мл гексана. В раствор вводят 0,1 см раствора метилата натрия в метаноле концентрации 2 моль/дм. После интенсивного перемешивания в течение 2 мин. реакцию смесь отстаивают 5 мин. и фильтруют через бумажный фильтр. И вводят пробу около 1 мм раствора метиловых эфиров кислот в гексане в хроматограф.

Анализ трансизомеров жирных кислот. Содержания трансизомеров жирных кислот определяли по ISO 15304:2002 «Animal and vegetable fats and oils. Determination of the content of trans fatty acid isomers of vegetable fats and oils. Gas chromatographic method» (ISO

15304:2002 «Жиры и масла животные и растительные. Определение содержания трансизомеров жирных кислот в растительных жирах и маслах. Метод газовой хроматографии»). Проводили на газовом хроматографе модели GX-1000 «Хромос». с пламенно-ионизационным детектором и программированием температуры. Использовали колонку газохроматографическую из нержавеющей стали длиной 100 м, внутренним диаметром 2,5 мм. Наполнитель колонки: хроматон N-AW, обработанный 10% карбовакса 20M. В качестве газа носителя - гелий сжатый. Водород электролизный от генератора водорода типа СГН-2.

Определение содержания твердых триглицеридов. Содержание твердых триглицеридов определяли с использованием анализатора ядерного магнитного резонанса (ЯМР) Bruker Minispec mq 20. Использовался метод AOCS Cd 16b – 93 прямой метод с последовательными измерениями образцов при температурах 10, 20, 30 и 40°C и отпуска нестабилизированных жиров. Образец жира в пробирке для ЯМР сначала расплавляли при 70°C в течение 30 мин. с последующим охлаждением при 0°C в течение 90 мин. перед измерением. Плавление, охлаждение и выдержку образца проводили в предварительно уравновешенном термостате с водяной баней. Средние значения содержания твердых триглицеридов были основаны на трех измерениях.

Температура плавления. Температура плавления определялась по методу AOCS Cc 3-25 в открытых капиллярах. При использовании данной методики стеклянные капилляры (внутренний диаметр 1 мм) заполняли до высоты 10 мм расплавленным жиром, затем капилляры выдерживали в течение 16 ч. при 4-10°C. После темперирования капилляры нагревали в водяной бане со скоростью 0,5°C в мин., начиная с 8-10°C до ожидаемой температуры плавления. Момент окончания процесса определяли по физическому перемещению столбика жира при установленном гидростатическом давлении.

Кислотное и перекисное число. Кислотное число переэтерифицированного жира определяли титрованием 0,1M KOH (AOCS Cd 3d-63), перекисное число - йодометрическим методом (AOCS Cd 8b-90).

Результаты и обсуждения. *Жирнокислотный состав и содержание трансизомеров жирных кислот.* Физические, функциональные и органолептические свойства жиров частично являются функцией жирнокислотного состава, но находятся в зависимости также от распределения жирных кислот в триглицеридах, входящих

в их состав. На консистенцию, пластичность, способность к эмульгированию, взбиваемость, намазываемость, а также свойства готовых продуктов оказывает влияние соотношение насыщенных жирных кислот и полиненасыщенных жирных кислот и их положение в триглицеридах, определяющие скорость и температурный диапазон плавления. Исследованы жирнокислотные составы исходного масложирового сырья (пальмового масла, полностью гидрогенизированного масла М6 и рапсового масла) до переэтерификации и готового переэтерифицированного жира, по которому оценивается биологическая эффективность масложировых продуктов и содержание трансизомеров жирных кислот по уровню которых судят о безопасности масложировых продуктов. Результаты исследований приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Жирнокислотный состав исходного масложирового сырья и переэтерифицированного жира

Жирнокислотный состав, вес. %	До переэтерификации			После переэтерификации
	пальмовое масло	полностью гидрогенизированное масло М6	рапсовое масло	переэтерифицированный жир
Лауриновая С12:0	0,3	-	-	0,1
Миристиновая С14:0	1,2	0,1	0,2	0,1
Пальмитиновая С16:0	46,0	7,5	4,8	14,5
Пальмитолеиновая С16:1	0,4	-	-	0,1
Стеариновая С18:0	3,4	86,6	1,6	15,9
Олеиновая С18:1	38,4	0,1	61,6	53,8
Линолевая С18:2	9,3	0,2	20,0	5,2
Линоленовая С18:3	0,2	-	10,1	6,0
Арахиновая С20:0	-	0,8	0,5	0,1
Эруковая С22:1	-	0,5	0,5	0,4
Сумма трансизомеров жирных кислот, %	0,9	-	0,6	1,5

Анализ данных таблицы 1 свидетельствует о том, что пальмовое масло содержит насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты в отношении примерно 1:1, относится к пальмитиновой группе и характеризуется наибольшим содержанием пальмитиновой кислоты 46,0 %, которая способствует получению полиморфной формы кристаллов β' , увеличивающие диапазон пластичности и придающие масложировым продуктам сливочный вкус. Содержание трансизомеров жир-

ных кислот, образовавшихся в результате дезодорации, составило 0,9%. В саломасе М6 преобладает насыщенная стеариновая кислота 86,6%, отсутствуют трансизомеры жирных кислот поскольку все двойные связи насыщены атомами водорода. Рапсовое масло содержит наибольшее количество олеиновой кислоты 61,6% и соответственно относится к маслам олеиновой группы. Содержание трансизомеров жирных кислот, появившихся в результате дезодорации составило 0,6%. Известно, что наибольший технологический и физиологический эффект достигается при переэтерификации высокоплавких жиров и жидких растительных масел. Так полученный переэтерифицированный жир характеризуется сбалансированным жирнокислотным составом за счет большей концентрации ненасыщенной олеиновой кислоты содержание которой составило 53,8%. Внесение в тесто жировых продуктов с высоким содержанием полиненасыщенных жирных кислот, которые могут под действием липоксигеназы муки превращаться в пероксидные соединения, могут усиливать окисление в тесте сульфгидрильных групп белково-протеиназного комплекса муки и этим улучшать реологические свойства теста. Наличие в составе пальмитиновой кислоты будет положительно влиять на пластифицирующие свойства продукта. Содержание суммы трансизомеров жирных кислот в переэтерифицированном жире составило 1,5%, что соответствует требованиям действующего законодательства [8,9].

Содержание твердых триглицеридов ТТГ. Содержание твердых триглицеридов характеризуют одно из важнейших свойств твердых жиров и масел - способность приобретать необходимую структуру при определенной температуре. Содержание ТТГ при 10°C характеризует твердость масложирового продукта при его хранении в холодильнике. Если при этой температуре содержание ТТГ составляет менее 32%, то такой продукт хорошо намазывается сразу после извлечения из холодильника. Содержание ТТГ от 15 до 35% свидетельствует о хороших пластических свойствах продукта при данной температуре. Содержание ТТГ при 33-38°C связано со способностью жирового продукта плавиться во рту и, следовательно, характеризуют его вкусовые свойства. Высокое содержание ТТГ при этих температурах оказывает неблагоприятное воздействие на органолептические свойства жирового продукта и его усвояемость. Характеристики температуры плавления и содержания твердых триглицеридов ТТГ переэтерифицированного жира при различных температурах представлено в таблице 2 и на рисунке 1.

Таблица 2 - Содержание ТТГ и температура плавления перезтерифицированного жира

Наименование сырья	Содержание ТТГ, % при °С				Т _{пл.} , °С
	10°С	20°С	30°С	40°С	
Перезтерифицированный жир	21,6	15,1	7,3	0,9	37,0

Содержание ТТГ при 20°С в перезтерифицированном жире составило 15,0%, он обладает широким диапазоном пластичности, что представлено на рисунке 1, и создает предпосылки для обеспечения оптимальных реологических свойств теста, приготовленного с использованием данных жиров, а также высокой степени азирования и однородности полуфабрикатов.

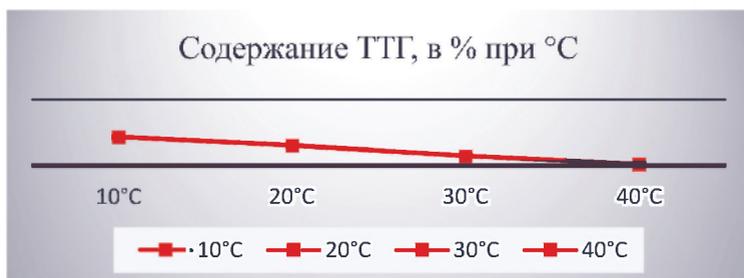


Рисунок 1 - Содержание ТТГ в перезтерифицированном жире

Температура плавления перезтерифицированного жира составила 37°С, данные температурные значения связаны с наличием в составе перезтерифицированного жира полностью гидрогенизированного масла. Согласно исследованиям, перезтерифицированный жир характеризуется оптимальными технологическими характеристиками: температурой плавления, содержанием твердых триглицеридов при температуре 20°С и одновременно широким диапазоном пластичности, что отвечает современным требованиям, предъявляемым к жирам для производства хлебобулочных изделий.

Кислотное и перекисное число. Помимо технологических свойств и безопасности масложировых продуктов, одним из требований является их стойкость к окислению, обусловленная физико-химическими свойствами и жирнокислотным составом жирового продукта. В таблице 3 представлены физико-химические показатели перезтерифицированного жира.

**Таблица 3 - Физико-химические показатели
перезетерифицированного жира**

Наименование показателей	Перезетерифицированный жир
Кислотное число, мг КОН/г	0,1
Перекисное число, моль/кг $\frac{1}{2}$ O	0,5

Проведенные исследования физико-химических показателей качества перезетерифицированного жира показали, что массовая доля влаги составила 0,3%, что, возможно, будет обуславливать их стойкость к окислительным процессам при хранении. Незначительные величины перекисных (0,5 моль/кг $\frac{1}{2}$ O) и кислотных чисел (0,1 мг КОН/г) в перезетерифицированном жире являются основанием предполагать меньшую скорость изменения этих показателей при хранении.

Выводы. Химически перезетерифицированная трехкомпонентная смесь пальмового масла, полностью гидрогенизированного и рапсового масла в массовом соотношении 20:20:60 характеризуется сбалансированным жирнокислотным составом за счет большей концентрации олеиновой кислоты и содержанием трансизомеров жирных кислот – 1,5, что соответствует действующему законодательству.

Полученные результаты показали, что перезетерифицированный жир характеризуется оптимальными технологическими характеристиками и в большей степени отвечает современным требованиям, предъявляемым к жирам для производства хлебобулочных изделий.

Список литературы

- 1 Tardy AL, Morio B, Chardigny JM, Malpuech-Brugere C. (2011) Ruminant and industrial sources of trans-fat and cardiovascular and diabetic diseases. *Nutr Res Rev* 24:111–117. doi: 10.1017/S0954422411000011
- 2 Thompson, Minihan & Williams, 2011). Thompson, A. K., Minihan, A. M., & Williams, C. M. (2011). Trans fatty acids, insulin resistance and diabetes. *European Journal of Clinical Nutrition*, 65(5), 553–564. doi: 10.1038/ejcn.2010.240.
- 3 Meng Z., Liu Y., Shan L., Jin Q., Wang X., Reduction of graininess formation in beef tallow-based plastic fats by chemical interesterification of beef tallow and canola oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 87(12), 1435–1442 (2010). DOI: 10.1007/s11746-010-1627-5
- 4 Rousseau D., Marangoni A.G., Chemical interesterification of food lipids: theory and practice, in *Food Lipids: Chemistry, Nutrition, and Biotechnology*, ed. by C.C. Akoh, D.B. Min (CRC Press, Boca Raton, 2008), p. 267.

5 *Shelamova S.A., Vasilenko O.A., Derkasonova N.M.* "Ферментативная Переэтерификация Растительных Масел в Получении Диетических Жировых Продуктов." *Вестник Воронежского Государственного Аграрного Университета*, vol. 57, no. 2, 2018, pp. 131–139. DOI: <https://doi.org/10.17238/issn2071-2243.2018.2.131>

6 *Bekbolatova M., Sakenova B., Temirova I.*, Acta Technica 63 No. 1B/2018, 1–8 с 2018 *Institute of Thermomechanics CAS*, v.v.i. IF – 0,04, Чешская Республика.

7 *Zaiceva L.V.* "Использование Энзимной Переэтерификации Для Модификации Масел." *Пищевая Промышленность*, no.5, 2011, pp. 22–25. [Режим доступа]: <https://cyberleninka.ru/article/n/ispolzovanie-enzimnoy-pereeterifikatsii-dlya-modifikatsii-masel/viewer>.

8 *Ribeiro A.P.B., Basso R.C., Grimaldi R., Gioielli L.A., Goncalves L.A.G.*, Effect of chemical interesterification on physicochemical properties and industrial applications of canola oil and fully hydrogenated cottonseed oil blends. *J. Food Lipids* 16(3), 362–381 (2009). ISSN: 1065-7258.

9 Технический регламент на масложировую продукцию ТР ТС 024-2011.

Темирова И.Ж. - старший научный сотрудник, e-mail: indira_t85@mail.ru

Шаймерденов Ж.Н. - научный сотрудник, e-mail: shaimerdenov_82@mail.ru

Далабаев А.Б. - младший научный сотрудник,
e-mail: dalabaev_askhat@mail.ru

Альдиева А.Б. - младший научный сотрудник,
e-mail: Akylinaakmaral@mail.ru

Сакенова Б.А. - магистр, e-mail: bagila73@mail.ru

Жунусова К.З. - кандидат химических наук, заведующая лабораторией,
e-mail: Zhunusovakz@mail.ru

Муслимов Н.Ж. - доктор технических наук, директор «КазНИИППП»