

УДК 637.06:664.3

Д. А. Медведев, аспирант (БГТУ); О. И. Лазовская, инженер (БГТУ);
В. Н. Леонтьев, кандидат химических наук, доцент (БГТУ)

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ЛЕЖАЩИЕ В ОСНОВЕ ПОРЧИ МАСЛОЖИРОВОЙ ПРОДУКЦИИ

Статья посвящена проблеме порчи масел и жиров при их производстве, транспортировке и хранении, которая обусловлена гидролитическими и окислительными процессами, приводящими к ухудшению органолептических свойств масложировой продукции и снижению ее пищевой ценности. Подробно рассмотрены химические основы гидролиза триацилглицеринов, представлены механизмы кислотного и основного катализа гидролиза ацильных связей. Показаны механизмы перекисного окисления липидов, антиоксидантного действия аскорбиновой кислоты и α -токоферола. Продемонстрировано влияние природных растительных эмульгаторов и антиоксидантных витаминов на качество маргаринов и спредов при их хранении.

Article is devoted to a problem of damage of oils and fats by their production, transportation and storage which is caused by the hydrolytic and oxidative processes leading to deterioration of organoleptic properties of oil-and-fat products and decrease in its nutrition value. Chemical basics of hydrolysis of triacylglycerols are in detail considered, mechanisms of an acid and base catalysis of hydrolysis of acyl bonds are presented. Mechanisms of lipid peroxidation, antioxidant action of ascorbic acid and α -tocopherol are shown. Influence of natural vegetable emulsifiers and antioxidant vitamins on quality of margarine and spreads during storage is shown.

Введение. Главной проблемой при производстве, транспортировке и хранении масел и жиров является проблема их порчи, которая обусловлена гидролитическими и окислительными процессами [1]. При этом ухудшаются органолептические свойства масложировой продукции, снижается ее пищевая и биологическая ценность.

Основная часть. Все жиры и масла состоят из триацилглицеринов и сопутствующих веществ (фосфолипидов, стеринов, токоферолов, свободных жирных кислот и др.) [2]. Причем триацилглицерины жиров содержат в основном насыщенные жирные кислоты, а триацилглицерины масел – ненасыщенные. Ненасыщенные кислоты в маслах могут находиться при C_1 и C_3 , а в жирах – при C_2 и C_3 , при этом степень ненасыщенности жирных кислот в жирах меньше, чем в маслах.

При гидролитическом расщеплении триацилглицеринов сначала образуются 1,2- и 2,3-диацилглицерины, затем моноацилглицерины и в итоге жирные кислоты и глицерин (рис. 1).

Ферментативный гидролиз триацилглицеринов может протекать под действием липаз растений: при разрушении клеток семян в процессе холодного отжима масла. Однако его вклад незначителен, и этот тип гидролиза возникает при нарушении технологии получения масла. Наибольший вклад в порчу масла вносит ферментативный гидролиз триацилглицеринов под действием липаз (фосфолипаз) микроорганизмов. Такой гидролиз возникает при несоблюдении технологических инструкций и санитарно-гигиенических норм производства,

транспортировки и хранения масложировой продукции.

Неферментативный гидролиз триацилглицеринов может протекать при кислотном или основном катализе, при этом скорость процесса зависит от температуры продукта и содержания в нем воды (влажности). Гидролиз под действием оснований носит название омыление жиров. При этом гидролитическое расщепление ацильных связей протекает как бимолекулярная реакция и при кислотном механизме $A_{AC}2$ (рис. 2), и при основном $B_{AC}2$ (рис. 3) [3].

Образующиеся при гидролизе триацилглицеринов жирные кислоты изменяют кислотность продукта. Высокомолекулярные кислоты практически не меняют органолептические свойства жиров и масел, а некоторые низкомолекулярные кислоты, такие как масляная, валиериановая, капроновая, придают масложировой продукции неприятные вкус и запах. Однако удельное содержание этих низкомолекулярных кислот в природных триацилглицеринах невысоко, поэтому обнаружить наличие гидролитической порчи возможно лишь путем определения кислотного числа [4].

Ферментативное окисление липидов происходит под действием липоксигеназ микроорганизмов с образованием гидропероксидов.

Неферментативное окисление (автоокисление) липидов протекает как радикальный процесс, который инициируется активными формами кислорода, такими как синглетный и атомарный кислород, гидроксильный или гидроперекисный радикалы, супероксид-анион-радикал (рис. 4) [5].

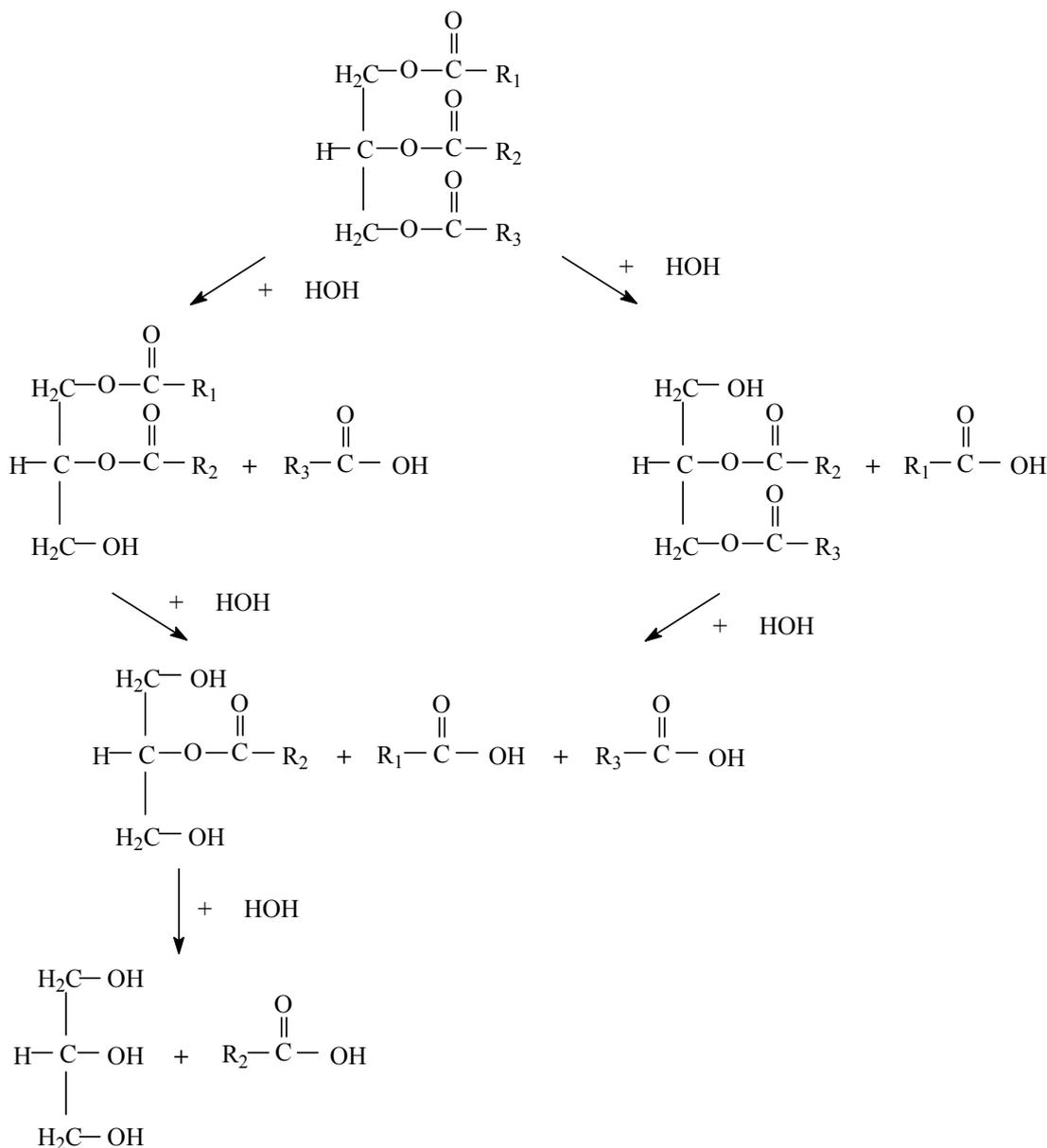


Рис. 1. Гидролиз триацилглицеринов

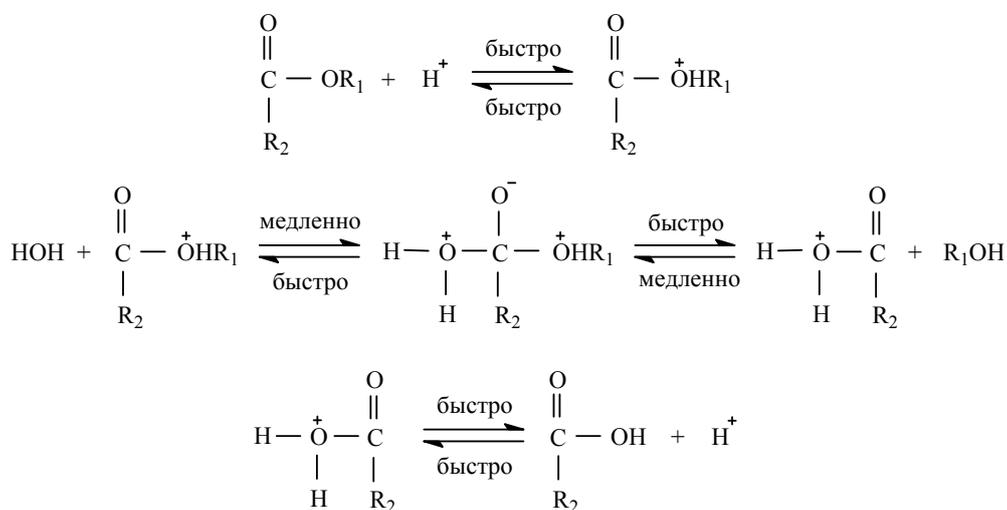


Рис. 2. Механизм гидролиза сложноэфирных связей при кислотном катализе

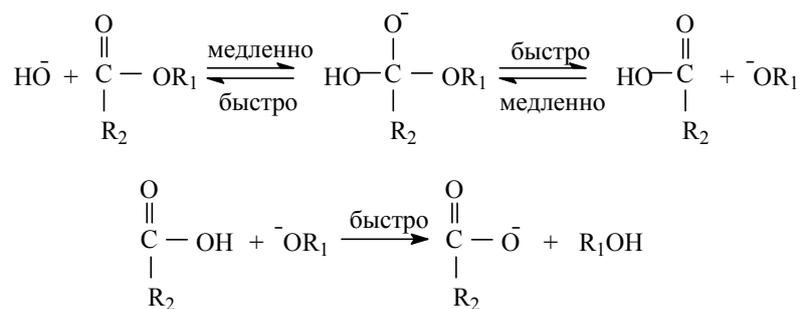


Рис. 3. Механизм гидролиза сложноэфирных связей при основном катализе

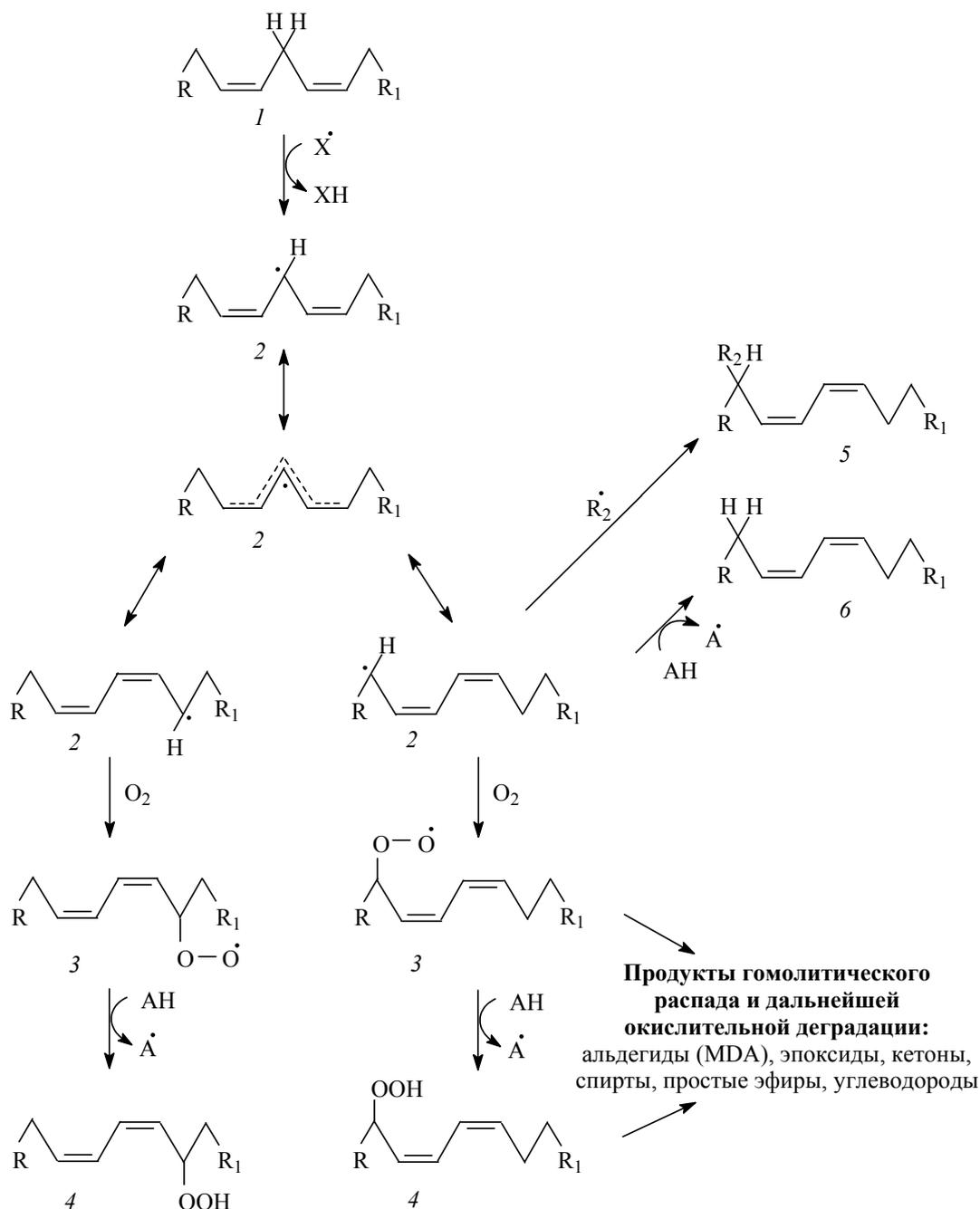


Рис. 4. Схема перекисного окисления полиненасыщенных жирных кислот:
 1 – полиненасыщенная жирная кислота; 2 – пентадиенильный радикал;
 3 – пероксидный радикал; 4 – гидропероксид; 5, 6 – диеновые конъюгаты

Количество пероксидов и гидропероксидов характеризуется перекисным числом, которое в масложировой продукции определяют в соответствии с ГОСТ [6]. Конечным кислородсодержащим продуктом окислительной деструкции жирных кислот является малоновый диальдегид (MDA), содержание которого определяют по реакции с тиобарбитуровой кислотой [7].

В масложировой продукции перекисное окисление липидов протекает на границе раздела фаз за счет образующихся в водной среде активных форм кислорода либо развивающейся микрофлоры. Поэтому для предотвращения свободнорадикальных реакций, приводящих к окислительной порче масложировой продукции, необходимо использовать водо- и масло-растворимые ингибиторы. Такими ингибиторами могут служить водорастворимая аскорбиновая кислота и масло-растворимый α -токоферол.

На рис. 5 представлен механизм автоокисления аскорбиновой кислоты (Asc).

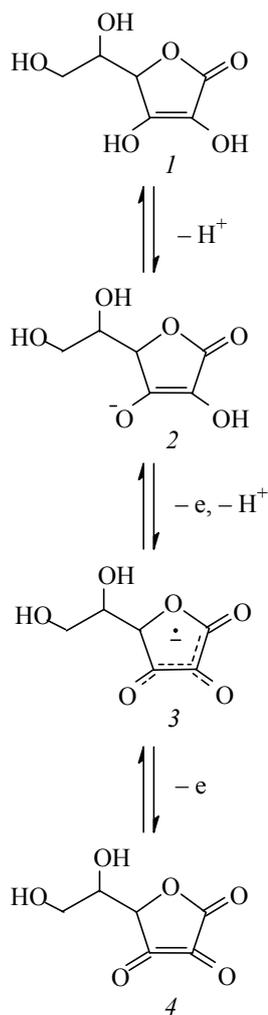


Рис. 5. Механизм антиоксидантного действия аскорбиновой кислоты:
1 – Asc; 2 – анион Asc; 3 – анион-радикал Asc;
4 – дегидроаскорбиновая кислота

Подвижные атомы водорода гидроксильных групп лактонной структуры аскорбиновой кислоты (1) обеспечивают антиоксидантные свойства этому витамину. Кроме того, образующийся при автоокислении анион-радикал (3) может также выступать эффективной «ловушкой» свободных радикалов [8].

Антиоксидантные свойства α -токоферолу (1) обеспечивает фенольная гидроксильная группа за счет возможности образования достаточно стабильного α -токоферильного радикала (2), а также стабилизации структуры в виде токоферолхинона (4) (рис. 6) [9].

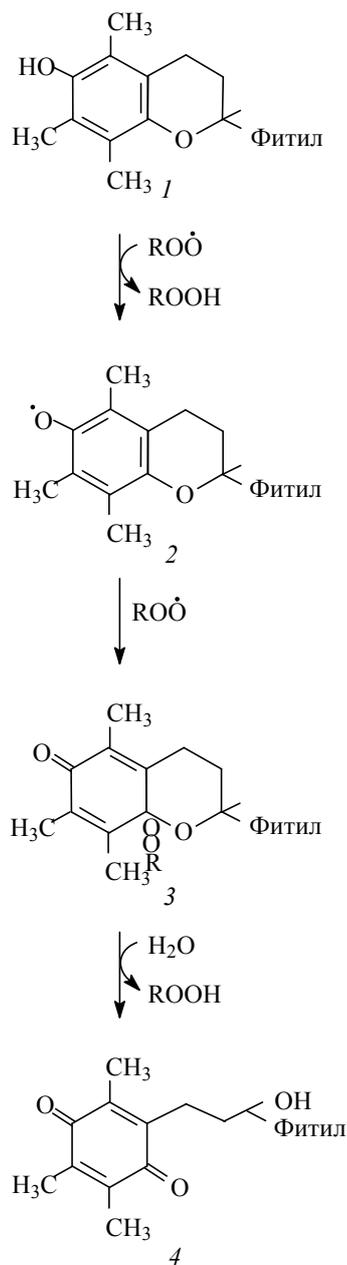


Рис. 6. Механизм антиоксидантного действия α -токоферола:
1 – α -токоферол; 2 – α -токоферильный радикал;
3 – токоферолпероксид; 4 – токоферолхинон

Важными компонентами, стабилизирующими эмульсионные системы в масложировой продукции, являются эмульгаторы, среди которых наиболее часто используются лецитин и димодан (DIMODAN® HP 85-S6).

В качестве дополнительного эмульгатора, обладающего за счет слабокислотных свойств хорошей буферной емкостью, а также антиоксидантными свойствами, нами был предложен мелкодисперсный препарат из корня солодки [1].

Корень солодки содержит различные биологически активные вещества, такие как моно-, олиго- и полисахариды, органические кислоты, эфирное масло, тритерпеноиды (глицирризиновую кислоту), смолы, стероиды (β -ситостерин), фенолкарбоновые кислоты и их производные, кумарины, дубильные вещества, флавоноиды (ликвиритин, изоликвиритин, ликвиритозид, кверцетин и др.), высшие алифатические углеводороды и спирты, высшие жирные кислоты, алкалоиды.

При совместном использовании разных эмульгаторов и биологически активных веществ корня солодки повысилась устойчивость маргарина к гидролизу, что продемонстрировано на образцах, полученных на ОАО «Гомельский масложировой комбинат». Результаты, отражающие динамику гидролиза триацилглицеринов в процессе хранения образцов маргарина, представлены в табл. 1.

Как следует из табл. 1, наибольшим ингибирующим эффектом обладает композиция, содержащая димодан и мелкодисперсный препарат из корня солодки.

Для оценки антиоксидантного действия витаминов в процессе хранения масложировой продукции провели анализ опытных партий спредов, выпущенных на ОАО «Гомельский масложировой комбинат».

В качестве критерия окислительной порчи использовали перекисное число, которое определяли в соответствии с ГОСТ [6]. Результаты определения перекисного числа в образцах спреда в процессе хранения представлены в табл. 2.

Как видно из полученных результатов, после 60 суток хранения перекисное число в контроле составило ($12,9 \pm 0,2$), в образце с витамином С – ($9,2 \pm 0,3$), а с витаминами А, Е и С – ($8,3 \pm 0,3$) ммоль активного кислорода/кг.

При этом экспериментально показано, что совместное применение водо- и маслорастворимых антиоксидантов более эффективно «тормозит» перекисные процессы в масложировой продукции.

Таким образом, сапонины солодки, а также водо- и маслорастворимые антиоксидантные витамины увеличивают срок годности масложировой продукции и переводят ее в категорию продуктов функционального питания.

Таблица 1

Накопление жирных кислот в образцах маргарина с разными эмульгаторами

Время хранения, сут	Кислотность маргарина, °К		
	Образец маргарина с димоданом и лецитином	Образец маргарина с димоданом, лецитином и сапонидами солодки	Образец маргарина с димоданом сапонидами солодки
3,3	1,54	2,63	1,71
4,5	2,80	3,55	2,11
5,9	3,95	4,10	2,62
6,9	4,70	4,40	2,95
8,1	5,53	4,71	3,20
9,6	6,15	5,09	3,40
11,0	6,74	5,56	3,63

Таблица 2

Накопление гидропероксидов в спредах

Время хранения, сут	Перекисное число, ммоль активного кислорода/кг		
	Образец спреда (контроль)	Образец спреда с витамином С	Образец спреда с витаминами А, Е и С
0	$1,2 \pm 0,5$	$0,6 \pm 0,4$	$0,6 \pm 0,3$
15	$4,7 \pm 0,2$	$3,9 \pm 0,1$	$3,3 \pm 0,2$
30	$8,6 \pm 0,3$	$6,2 \pm 0,3$	$5,3 \pm 0,1$
45	$10,4 \pm 0,3$	$8,5 \pm 0,2$	$7,8 \pm 0,1$
60	$12,9 \pm 0,2$	$9,2 \pm 0,3$	$8,3 \pm 0,3$

Заключение. Представленные в статье теоретические основы гидролитических и окислительных процессов, приводящих к порче масложировой продукции, а также механизмы антиоксидантного действия витаминов (аскорбиновой кислоты и α -токоферола) легли в основу выполненных на ОАО «Гомельский масложировой комбинат» исследований, которые продемонстрировали возможность защиты маргарина и спредов от негативных химических реакций.

Кроме этого, введение в рецептуры маргарина и спредов витаминов и растительного сырья переводит их в продукты функционального питания, которым предается все большее значение в современной диетологии.

Литература

1. Медведев Д. А. Витамины и растительные сапонины в производстве функциональных маргарина и спредов, обладающих антиоксидантными свойствами // Труды БГТУ. 2013. № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. С. 228–230.
2. Мазалова Л. Окислительная порча специализированных жиров // Пищевая промышленность. 2007. № 6. С. 56.
3. Ингольд К. Теоретические основы органической химии / пер. с англ. К. П. Бутина; под ред. И. П. Белецкой. 2-е изд. М.: Мир, 1973. 1055 с.
4. Масла растительные. Методы определения кислотного числа: ГОСТ Р 52110-2003. Введ. 01.06.2004. М.: Стандартинформ, 2003. 8 с.
5. Halliwell B., Gutteridge J. Free radicals in biology and medicine. Oxford: Oxford University Press, 1999. 888 p.
6. Масла растительные и жиры животные. Метод определения перекисного числа: СТБ ГОСТ Р 51487-2001. Введ. 01.11.2002. Минск: Госстандарт, 2001. 12 с.
7. Стальная И. Д., Гаришвили Т. Г. Метод определения малонового диальдегида с помощью тиобарбитуровой кислоты // Современные методы в биохимии / под ред. В. Н. Ореховича. М.: Медицина, 1977. С. 66–68.
8. Mäkinen M. Lipid hydroperoxides: effects of tocopherols and ascorbic acid on their formation and decomposition: diss. ... PhD. Helsinki, 2002. 90 p.
9. Brigelius-Flohé R., Traber M. G. Vitamin E: function and metabolism // FASEB J. 1999. Vol. 13, No. 10. P. 1145–1155.

Поступила 05.03.2014