УДК 665.11. 665.3

INFLUENCE OF FAT REFINING STAGES ON THE CONTENT OF MCPD-ESTERS AND GLYCIDYL ESTERS IN DEODORATED OILS AND METHODS OF REDUCING THEIR CONCENTRATION

A. Demydova
National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"
T. Nosenko
National University of Food Technologies
I. Levchuk
SE "Ukrmetrteststandard"

Key words:
2,3-MCPD-esters (MCPD-E)
Glycidyl esters (GE)
Vegetable oils
Toxic substances
Refining
Deodorization

Article history:
Received 14.04.2021
Received in revised form 28.04.2021
Accepted 12.05.2021

Corresponding author:
T. Nosenko
E-mail:
tamara_nosenko@ukr.net

ABSTRACT

The purpose of this review is to provide up-to-date information on strategies to reduce the content of 2,3-MCPD-esters (MCPD-E) and glycidyl esters (GE) in deodorized oils. These compounds are food contaminants characterized by carcinogenic effects on the human body, genotoxicity, nephrotoxicity and other types of toxic effects. Today in the EU there are restrictions on the presence of GE in oils and fats at 1000 μg/kg and up to 500 μg/kg when using fats for baby food, for 3-MCPD-esters — 1250 and 750 μg/kg, respectively. Numerous studies showed that these MCPDs were exceeded in various types of heat-treated oil and fat products. The article contains information about possible precursors of these substances. The influence of fat refining stages on the level of MCPD-E and GE formation was considered. Based on the analysis of the scientific literature preventive measures to obtain deodorized oils with a low content of 2,3-MCPD-esters and esters of glycidol were suggested. Such measures may include minimising of acid use during degumming, neutral pH of bleaching lands during adsorption treatment, careful analysis of the final content of variable valence metals and secondary oxidation products as probable causes of glycidol and 3-MCPD-esters formation. Lowering the acidity before any high-temperature treatments. Thus, before the deodorization stage, it was possible to introduce an additional stage of oil treatment with carbonate solutions, which led to a decrease in the concentration of MCPD-E and GE by 60—70%. Modification of the deodorization process is also important. Rapid heating (during 5 min) to 220—250°C, then prolonged deodorization at 160°C can reduce the concentration of 3-MCPD-E by 82% and the concentration of GE by 78%. Removal precursors- chlorine and mono- and diacylglycerols and adding of antioxidants may reduce the formation of MCPD-E and GE.

DOI: 10.24263/2225-2924-2021-27-3-15

ВПЛИВ ОКРЕМИХ СТАДІЙ РАФІНУВАННЯ НА ВМІСТ MCPD-ЕФІРІВ ТА ЕФІРІВ ГЛІЦИДОЛУ В ДЕЗОДОРОВАНИХ ОЛІЯХ І МЕТОДИ ЙОГО ЗМЕНШЕННЯ

А. О. Демидова
Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»
Т. Т. Носенко
Національний університет харчових технологій
І. В. Левчук
ДП «УКРМЕТРТЕСТСТАНДАРТ»

Метою огляду є надання актуальної інформації щодо стратегій зменшення вмісту 2,3-MCPD-ефірів (MCPD-E) і гліцидилових ефірів (GE) у дезодорованих оліях. Ці сполуки є харчовими забруднювачами, що характеризуються канцерогенною дією на організм людини, генотоксичністю, нефротоксичністю та іншими видами токсичних впливів. На сьогодні в ЄС діють обмеження на вміст GE в оліях та жирах на рівні 1000 мкг/кг і до 500 мкг/кг при використанні жирів для виробництва дитячого харчування, для 3-MCPD-ефірів — 1250 та 750 мкг/кг відповідно. Численні дослідження показують перевищення цих ГДК в різних видах термооброблених олійно-жирових продуктах.

Стаття містить інформацію про передумови утворення цих ефірів. Розглянуто вплив окремих стадій рафінування жирів на рівні утворення MCPD-E і GE. Використання кислотного гідратування, кислотно активованих адсорбентів і тривалого високотемпературного дезодоровування супроводжується збільшенням вмісту MCPD-E і GE у дезодорованих оліях.

На підставі аналізу наукової літератури виділено перспективні, з точки зору авторів, превентивні заходи, що дають змогу отримувати дезодоровані олії з низьким вмістом 2,3-MCPD-ефірів і ефірів гліцидолу. До таких заходів відносяться: гідратування фосфоліпідів з мінімальним використанням кислот, застосування у ході адсорбційного очищення відбільних земель нейтрального pH, контроль залишкового вмісту металів змінної валентності та вторинних продуктів окиснення як імовірних причин утворення ефірів гліцидолу та 3-MCPD-ефірів, зниження кислотності перед будь-якими високотемпературними обробками. Так, перед стадією дезодорування рекомендовано ввести додаткову стадію обробки олії розчинами карбонатів, що призводить до зниження концентрації MCPD-E і GE на 60—70%. Доцільним є також модифікація процесу дезодорування, а саме: швидке нагрівання до високих температур — 220—250°C (протягом ~ 5 хв), потім тривале дезодорування при 160°C. Така модифікація технології дезодорування надає можливість зменшити концентрацію 3-MCPD-E на 82% і концентрацію GE — на 78%. Вилучення попередників — хлору та моно- і діацилгліцеролів та додавання антиоксидантів може також зменшувати вміст MCPD-E і GE в оліях.

***Ключові слова**: 2- та 3-MCPD-ефіри (MCPD-E), ефіри гліцидолу (GE), рослинні олії, токсичні речовини, рафінування, дезодорування.*

Постановка проблеми. 3-монохлорпропан-1,2-діол (3-МХПТ) (англ. 3-monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD)) є харчовим інтоксикантом, що входить до хімічної групи хлорпропанолів, тобто трьохатомних спиртів, заміщених одним або двома атомами хлору. 2-монохлорпропан-1,3-діол (2-MCPD) входить також у групу токсичних сполук, які активно досліджуються в останні роки (Zelinková, 2006; EFSA, 2016; 2019; Greyt, 2020; Lu, 2015). Також у цю групу включають вільний гліцидол та його естери.

У 1978 р. хлорпропаноли були вперше ідентифіковані в кислотно-гідролізованих рослинних білках, що привело до інтенсивних наукових досліджень цієї проблеми. В подальших дослідженнях була доведена наявність хлорпропанолів також у соєвих соусах. Згодом ці сполуки почали досліджуватись більш ретельно, оскільки значні кількості були виявлені в деяких термооброблених продуктах, зокрема в рослинних дезодорованих оліях (Zelinková, Svejkovská, Velíšek & Doležal, 2006).

Гліцидол і хлорпохідні гліцеролу є водорозчинними сполуками, проте жиророзчинними є їх похідні — 2-, 3-MCPD-ефіри (MCPD-E) та ефіри гліцидолу (GE) і жирних кислот. Повний механізм утворення MCPD-E та GE на сьогодні невідомий. Існує декілька теорій (EFSA, 2016; Boyan, 2019). Вважається, що в утворенні MCPD-ефірів беруть участь триацилгліцероли та атоми хлору. В утворенні ефірів гліцидолу беруть участь молекули діацилгліцеролів (або моноацилгліцеролів), у яких при високих температурах (умовно вище 230°C) відбувається внутрішньомолекулярне перегрупування в результаті міграції заряду з подальшим відщепленням молекули жирної кислоти. Утворення GE сьогодні пояснюють радикальним механізмом.

Ефіри 3-MCPD та GE мають різні хімічні і фізичні характеристики та різний механізм утворення (таблиця). Отже, потрібні різні стратегії з метою їх зменшення у рафінованих харчових оліях.

Таблиця. **Технологічні параметри, що впливають на утворення 3-MCPD та GE** (Greyt, 2020)

	3-MCPD	GE
Попередники	Триацилгліцероли, ефіри хлоргідринів	Моно- та діацилгліцероли (за концентрації > 7%)
Умови переробки, що призводять до збільшення вмісту	Кисле pH	Температура
Механізм утворення	Нуклеофільне заміщення (починаючи з 140°C)	Радикальна реакція (> 230°C)
Критичний етап утворення	Дезодорування	Дезодорування
Етап утворення попередників	Гідратування, адсобрційне очищення	
Стійкість	Не розпадаються при дезодоруванні	Леткі
Зменшення вмісту	Обробка лугами, відмова від кислотно-активованих відбільних земель, високих кількостей хлоровмісних пестицидів, хлорованої води	Обробка лугами, додавання антиоксидантів

Присутність каталізаторів, кислотність і тип сполук хлору є важливими умовами утворення MCPD-E та GE.

В організмі людини 2-, 3-MCPD-ефіри та ефіри гліцидолу перетворюються на вільні MCPD і гліцидол відповідно. Можливе також перетворення гліцидолу на MCPD, яке є зворотним (Bakhiya, Abraham, Gürtler, Appel, & Lampen, 2011). Саме тому вважається, що і вільні 2-MCPD, 3-MCPD, гліцидол, і їх ефіри мають однаковий токсикологічний профіль. Доведена така токсикологічна дія цієї групи речовин (EFSA, 2016; Lu, 2015):

- канцерогенна (підвищують імовірність розвитку ракових пухлин);
- генотоксична (негативно впливають на клітинний геном або ДНК з можливістю виникнення мутацій);
- деструктивно впливають на фертильну функцію і в чоловіків, і в жінок;
- нефротоксичність (призводять до захворювань нирок).

Одержані за останні роки дані щодо токсичності MCPD та гліцидолу, а також їх ефірів призвели до розуміння терміновості обмеження рівня їх вмісту в харчових продуктах. Європейська комісія в регламенті №1881/2006 (Commission Regulation, 2018) обмежила вміст GE у рослинних оліях і жирах на рівні 1000 мкг/кг та до 500 мкг/кг при використанні для виробництва дитячого харчування, для 3-MCPD-ефірів — 1250 та 750 мкг/кг відповідно. Також дозволений випуск риб'ячих жирів та оливкової екстракційної олії «pomace» з вмістом для 3-MCPD-E 2500 мкг/кг.

У нерафінованих оліях MCPD-E та GE практично відсутні (EFSA, 2016; Yan, 2018; Демидова, 2021). Для їх утворення необхідні високі температури, притаманні стадії дезодорування. Раніше вважалося, що це температури від 200°C і вище, зараз доведено що MCPD-E утворюється за температур від 140°C, GE — від 230°C. Вміст цих ефірів залежить від виду жиру, що було досліджено в нашій попередній праці (Демидова, Мольченко, Левчук & Носенко, 2021). Проте вміст MCPD-ефірів і ефірів гліцидолу в термооброблених оліях залежить також від умов їх одержання та переробки — застосування кислот (є донорами радикалу водню та, ймовірно, призводять до підвищення вмісту та MCPD-ефірів, і ефірів гліцидолу), використання деяких ферментів (призводять до утворення підвищених кількостей моно- та дігліцеролів і, в результаті, ефірів гліцидолу), від умов (температура, тривалість) дезодорування або інших високотемпературних варіантів обробки олій. Визначити вузький діапазон вмісту MCPD-E та GE, характерних для певного виду олії неможливо, оскільки він залежить і від географічного походження олії, від умов обробки, від ступеня окиснення олії і, напевно, від інших чинників, які ще не встановлені. Тому для всіх типів жирів характерні досить широкі діапазони можливих концентрацій MCPD-E та GE (EFSA, 2016; Yan, 2018; Демидова, 2021).

Численні дослідження свідчать про перевищення ГДК у різних видах термооброблених олійно-жирових продуктів, особливо в дезодорованій пальмовій олії та її фракціях, маргарині, кулінарних жирах, риб'ячому жирі тощо.

Отже, пошук оптимальних стратегій зменшення вмісту 2,3-MCPD-ефірів і ефірів гліцидолу є одним із найбільш актуальних завдань олійно-жирової галузі, для розв'язання якого необхідно встановити вплив різних стадій рафінування жирів на вміст цих токсичних сполук.

Мета статті: аналіз впливу стадій переробки жирів на вміст MCPD-E та GE у дезодорованих жирах і розроблення концепції зменшення їх вмісту.

Матеріали і методи. У пропонованій оглядовій статті використовувались електронні бази даних Science Direct, Scopus, PubMed, Google Scholar, а також AOCS. Пошук відбувався за такими ключовими словами: «chloropropane», «MCPD esters», «Glycidyl esters», «Mitigation of 3-MCPD and glycidyl esters», «3-MCPD esters formation», «effects of degumming and bleaching on 3-MCPD esters», «antioxidants on MCPD esters, glycidyl ester formation».

Викладення основних результатів дослідження. *Попередники 3-MCPD-ефірів та ефірів гліцидолу.* Моно- та діацилгліцероли є попередниками утворення ефірів гліцидолу. Саме внаслідок високого вмісту діацилгліцеролів у пальмовій олії фіксуються високі рівні MCPD-E та GE (можливий механізм взаємного перетворення MCPD-E та GE). У м'якоті свіжих плодів оливи й пальми, як правило, діацилгліцеролів не дуже багато (1—3%), але в олії з плодів низької якості, а також у тих жирах, що тривало зберігаються та транспортуються, кількість діацилгліцеролів, особливо 1,3-діацилгліцеролів, збільшується. Там, де їх вміст перевищує 3—4%, спостерігається експоненціальне зростання утворення GE під час дезодорування (Craft, Nagy, Seefelder, Dubois & Destaillats, 2012).

Вплив гідратування фосфоліпідів на вміст 3-MCPD-ефірів та ефірів гліцидолу в оліях. Метою гідратування фосфоліпідів рослинних олій є підвищення їх гідрофільності та зменшення здатності до розчинності в триацилгліцеролах. З цією метою застосовують водне, кислотне, ферментне гідратування, комбіновані варіанти із застосуванням кислот і лугів, кислот і комплексонів тощо. Використання кислот або ферментних технологій на цій стадії є фактором, що ініціює утворення 3 MCPD-E та GE.

Зокрема, особливістю пальмової олії є низький вміст фосфоліпідів, що зумовлює використання «сухого» гідратування обробкою пальмової олії розчинами фосфорної або лимонної кислот. Наслідком такого гідратування є утворення підвищених кількостей MCPD-E та GE. У (Oey, Fels-Klerx, Fogliano & Leeuwen, 2019) виявлено, що проведення водного промивання після «сухого» гідратування призводило до зменшення вмісту 3-MCPD-E на 25% (з 2,8 до 2,1 мг/кг) і GE — на 16% (з 3,5 до 3,0 мг/кг). В олії, промитій етанолом, вміст 3-MCPD-E зменшився на 36%, а GE — на 26%. Одержані дані змушують виробників пальмової олії, незважаючи на збільшення жирових відходів, використовувати мокре гідратування для зменшення вмісту MCPD-E та GE.

Автори дослідження (Ramli та ін., 2012) виявили, що при застосуванні для гідратування 0,02-відсоткового розчину фосфорної кислоти в олії утворилось 2,1 мг/кг 3-MCPD-E, тоді як при проведенні водного гідратування вміст 3-MCPD-E в олії становив 0,75 мг/кг (нижчий на 64%). У праці (Zulkurnain та ін., 2012) встановлено, що під час фізичного рафінування в результаті заміни кислотного гідратування фосфорною кислотою водним гідратуванням вміст 3-MCPD-E в пальмовій олії знизився на 80%.

Отже, кислотне гідратування фосфоліпідів рослинних олій є стадією рафінування, що стимулює утворення MCPD-E та GE. Аналогічний вплив має також ферментне гідратування з використанням фосфоліпази С, яке зумовлює підвищення вмісту моно- та діацилгліцеролів в олії.

Нейтралізація жирних кислот та вміст 3-MCPD-ефірів та ефірів гліцидолу в оліях. Низкою авторів встановлено, що внаслідок хімічної нейтралізації жирів лужними розчинами вміст 3-MCPD-ефірів та ефірів гліцидолу в рафінованих жирах зменшується. З'ясовано, що при застосуванні гідроксиду калію, оксиду кальцію, гідроксиду натрію вміст MCPD-E та GE зменшувався на 35 —45% (Pudel та ін., 2011). Автори праці (Freudenstein, Weking & Matthäus, 2013) виявили, що при використанні для нейтралізації 5 мМоль Na_2CO_3/кг олії вміст 3-MCPD-ефірів зменшився на 53% (з 5,9 до 2,8 мг/кг) та на 69% для суми споріднених ефірів (від 7,0 до 2,2 мг/кг). Гідрокарбонат натрію виявився ще більш ефективним: концентрація лише у 1 мМоль/кг олії забезпечувала 81-відсоткове зменшення концентрації 3-MCPD-E (з 5,9 до 1,1 мг/кг) та 84-відсоткове — вмісту споріднених ефірів.

Отже, стадію лужної нейтралізації можна використовувати і як ефективний інструмент зменшення вмісту 3-MCPD-ефірів та ефірів гліцидолу в рафінованих оліях. Також доцільним виглядає застосування промивки олії водним розчином гідрокарбонатів перед проведенням дезодорування.

Адсорбційне рафінування жирів та вміст 3-MCPD-ефірів і ефірів гліцидолу. Накопичено достатньо експериментальних даних щодо впливу відбільних земель на вміст MCPD-E та GE, проте висновки з них досить неоднозначні. В цілому слід зазначити, що внаслідок адсорбційного рафінування вміст токсикантів зменшується у зв'язку з вилученням металів (попередників GE), хлоровмісних сполук (залишків пестицидів тощо). Застосування відбільних земель із нейтральним pH є ефективним методом зниження вмісту 3-MCPD-ефірів та ефірів гліцидолу в рафінованих жирах. У праці (Ramli та ін., 2012) показано, що використання нейтральної відбілювальної глини призвело до суттєвого (на 78%) зниження концентрації 3-MCPD-E. У той же час авторами дослідження (Zulkurnain та ін., 2012) виявлено високі значення концентрації 3-MCPD-E при використанні нейтральної глини. Очевидно, на утворення токсичних ефірів впливає також і тип самої глини. Використання кислотно-активованих відбільних земель призводить до підвищення вмісту MCPD-E.

Адсорбент силікат магнію може виступати адсорбуючим агентом для попередника 3-MCPD-E — атому хлору. Проте його застосування не зменшило вміст 3-MCPD-E порівняно з кислотно-активованою глиною (Zulkurnain та ін., 2012). Імовірно, це пов'язане з більш ефективним вилученням відбільними землями інших попередників 3-MCPD-E — продуктів окиснення, металів, пігментів тощо. Однак комбінація силікату магнію та відбільних земель (дві стадії адсорбційного очищення або змішування двох відбільних агентів) в експерименті призвела до найнижчих концентрацій 3-MCPD-E.

У дослідженнях авторів (Cheng, Liu, Wang & Liu, 2017) встановлена залежність між вмістом 3-MCPD-ефірів та умовами проведення кислотного гідратування із застосуванням кислотно-активованих глин. Використання 0,1% фосфорної кислоти і кислотно активованої глини призводило до утворення високих рівнів 3-MCPD-ефірів в дезодорованій олії — до 3,89 ppm. В олії ж після водного гідратування з використанням натуральних вибільних земель 3-MCPD-ефіри не були виявлені взагалі.

Досліджувалась також можливість вилучення вже одержаних на стадії дезодорування MCPD-E та GE за допомогою адсорбентів (Mitigation, 2019). Застосування п'яти з дев'яти адсорбентів призвело до помітного зростання концентрації ефірів гліцидолу. Аморфний силікат магнію, цеоліт і синтетичний силікат магнію менше впливали на зміни вмісту GE. Рівень MCPD-E був більш стабільним.

Підхід до вилучення MCPD-E та GE з олій після дезодорування можна вважати досить ефективним. Адсорбентом, який здатний ефективно видаляти GE, виявилось активоване вугілля, виготовлене з деревини олійної пальми (має назву OPAC). Активоване вугілля промивають кислотою для досягнення високої мезопористості та кислого середовища на її поверхні. В дослідженні (Cheng, Liu, Wang & Liu, 2017) при концентрації OPAC, промитого кислотою, 30 мг/100 мл олії, спостерігалося 95-відсоткове зниження рівня GE (з 3,75 до 0,2 мг/кг). Проте в дослідженні не встановлювався вміст MCPD-E, тому таку технологічну стадію передчасно рекомендувати для застосування.

Вплив стадії дезодорування олій на вміст в оліях 3-MCPD-ефірів та ефірів гліцидолу. Високі температури дезодорування є причиною утворення 3-MCPD-ефірів та ефірів гліцидолу.

З початку досліджень умов утворення 3-MCPD-ефірів та ефірів гліцидолу в рослинних оліях вважалося, що це відбувається переважно за температур, вищих за 220—230°C. Пізніше з'явилися дані про утворення 3-MCPD-E при більш низьких температурах ≥ 140°C, а його кількість підтримується на тому ж рівні з підвищенням температури.

Твердження, що утворення GE відбувається при набагато вищій температурі (> 220°C), ніж температура, при якій можуть почати формуватися 2-та-3-MCPD-E, підтверджено авторами праці (Matthäus & Pudel, 2013). GE в основному утворюються з діацилгліцеролів при температурі > 230°C. Це пояснює високий вміст GE у стандартній рафінованій пальмовій олії, оскільки ця олія, як правило, має високий вміст діацилгліцеролів (6—8%) і дезодорується при високій температурі (260°C) протягом приблизно 1 год (Raft, Nagy, Sandoz & Destaillats, 2012). Утворення GE може бути мінімізовано за рахунок зменшення температури під час дезодорування.

У ході дезодорування було виявлено такі зміни вмісту 3-MCPD-E та ефірів гліцидолу (Pudel, Benecke, Vosmann & Schwaf, 2011):

- подовження тривалості дезодорування з 1 до 5 год призводить до зменшення вмісту 3-MCPD-E, при цьому кількість ефірів гліцидолу залишається незмінною;
- існує чітка кореляція між кількістю ефірів гліцидолу й температурою дезодорування: за температур 230°C і вищих утворюється суттєво більше ефірів гліцидолу порівняно з нижчими температурами дезодорування;
- при тривалому дезодоруванні за температури 290°C відбувається зменшення вмісту і 3-MCPD-E і гліцидилових ефірів (імовірний їх розпад або відгонка);
- при тривалому дезодоруванні за низьких температур вміст GE суттєво знижується, що може бути викликане перегонкою GE й трансформацією, тобто GE можна видалити в ході дезодорування. Вони мають схожу з моноацилгліцеридами летючість.

В іншій праці автори (Shimizu та ін., 2012) приходять до висновку, що 3-MCPD-E дуже термостійкий, що доведено незмінною концентрацією протягом нагрівання та дослідженням стабільності.

Одержані дані стали передумовою для розробки «м'яких» способів дезодорування. З метою зниження вмісту токсичних ефірів проводять двостадійне дезодорування — спочатку короткочасне високотемпературне нагріванн (наприклад, 1 год при 240°C), потім тривала обробка при нижчих температурах (наприклад, 180°C протягом 4 год) (Shimizu та ін., 2012).

Інший варіант «м'якого» дезодорування запропоновано в праці (Matthäus, Pudel, 2013): олія спочатку дезодорувалась при 200°C протягом 120 хв, а потім при температурі 250°C протягом 5 хвилин. За таких параметрів спостерігалось зменшення вмісту 3-MCPD-E на 65% (від 2 мг/кг до 0,7 мг/кг) та GE — на 35% (від 2 мг/кг до 1,3 мг/кг).

Ще одним вирішенням проблеми зменшення вмісту хлорпропанолів в оліях є зміна конструкції дезодоратора. Pudel із співавт. (Pudel, Benecke, Vosmann & Matthäus, 2016) запропонували дезодорування в короткій дезодораційній колоні. Дистиляція впродовж скороченої дистанції дає змогу більш ретельно видаляти леткі сполуки без необхідності нагрівати олію до високих температур. Залишковий тиск під час такої дистиляції становить приблизно 3—10 мбар (порівняно з 2—4 мбар у звичайному процесі). Основна відмінність від звичайного дезодоратора — це його дистиляційна камера, яка є двошаровим скляним циліндром. Олія стікає по внутрішній стінці, внаслідок чого температуру можна регулювати більш ретельно. Інтенсифікація відгонки летких сполук відбувається за рахунок утвореного тонкого шару олії та збільшення її площі поверхні. За оптимальних умов такої дистиляції відмічали зниження концентрації 3-MCPD-E та GE на 90% і 98% відповідно.

Ефективним також виявився варіант використання низки добавок під час дезодорування. Зокрема, встановлено, що додавання від 0,5% до 2,5% етанолу чи гліцерину до вибіленої олії перед дезодоруванням знизило концентрацію 3-MCPD-E на 30 (Matthäus, Pudel, 2013). Автори цієї ж праці виявили, що додавання від 1 до 5 ммоль/кг карбонатів (гідрокарбонату калію, або бікарбонату натрію) призводить до зниження концентрації 3-MCPD-ефірів та ефірів гліцидолу на 66%.

Автори дослідження (Pudel, Benecke, Vosmann & Schwaf, 2011) спостерігали 50-відсоткове зниження вмісту 3-MCPD-E внаслідок додавання до рослинних олій діацетину (діацетат гліцерину), який може конкурувати з іншими діацилгліцеролами за наявний хлор. Оскільки діацетин є більш летким, ніж інші ДАГ, його можна повністю видалити під час дезодорування.

Вплив ступеня окисненості та застосування антиоксидантів. Чжан із співт. (Zhang та ін., 2016) використовували чотири різні антиоксиданти (α-токоферол, екстракт розмарину, ліпофільні чайні поліфеноли та L-аскорбіл-пальмітат) як добавки до вибіленої пальмової олії. Антиоксиданти взаємодіяли з вільними радикалами та запобігали утворенню MCPD-E та GE. Екстракт розмарину (6%) значно знизив концентрацію 3-MCPD-E (на 82,4%, з 2,44 мг/кг до 0,43 мг/кг). Проте екстракт розмарину неприйнятний для додавання до рослинних олій уна-

слідок різкого аромату. Ліпофільні чайні поліфеноли (6%) змогли знизити концентрацію 3-MCPD-E на 75% (з 2,44 мг/кг до 0,61 мг/кг). На основі одержаних даних автори запропонували теорію щодо участі вільних радикалів у формуванні 3-MCPD-E та GE (Zhang та ін., 2016).

Чен із співт. (Cheng, Liu, & Liu, 2017) досліджували вплив штучного антиоксиданту трет-бутилового гідрохінону (TBHQ) на утворення GE в пальмовій, соєвій та лляній олії. При збільшенні кількості TBHQ зменшувався рівень GE. При додаванні 1,8 мг/г TBHQ до пальмової олії було досягнуто зниження концентрації GE приблизно на 53% (від 1,7 мг/кг до 0,8 мг/кг). Аналогічні результати спостерігалися для соєвої та лляної олій.

У праці (Wong та ін., 2019) оцінено вплив різних антиоксидантів на утворення MCPD-E та GE при застосуванні пальмового олеїну як фритюрного жиру. Ефективність досліджених антиоксидантів підвищувалась у ряду: BHT (іонол) < BHA (бутилгідроксианізол) < екстракт шавлії < олеорезин розмарину < TBHQ. Рівень утворення моно- та діацилгліцеролів зменшувався в зазначеній послідовності антиоксидантів.

Результати, отримані (Zhang, 2017; Wong, 2019), доводять актуальність цього напряму досліджень — пошуку способів зменшення вмісту MCPD-E та GE на основі вільнорадикальної теорії їх утворення. Тобто необхідно провести пошук ефективних антиоксидантів і сумішей антиоксидантів, здатних впливати на зменшення вмісту MCPD-E та GE. Залежність між ступенем окисненості олій і кількістю ефірів гліцидолу має обернено пропорційний характер. Імовірно, руйнування накопичених ефірів гліцидолу пов'язане з процесами глибокого окиснення в оліях. Так, з підвищенням значення анізидинового числа в процесі смаження кількість ефірів гліцидолу не підвищувалась відповідно (Aniołowska, Kita, 2015).

У праці (Aniołowska & Kita, 2015) встановлено, що кількість ефірів гліцидолу зменшувалась при тривалому смаженні у фритюрі. Так, через 40 год смаження картопляних чипсів у пальмовій олії, вміст в ній ефірів гліцидолу знизився на 93%. Зростання вмісту ефірів відбувалося лише впродовж перших 8 годин. Автори дослідження на основі експериментальних даних прийшли до висновку, що на рівень утворення ефірів гліцидолу у фритюрних жирах впливає переважно вміст діацилгліцеролів.

Автори праці (Budilarto, Kamal-Eldin, 2015) стверджують, що зниження рівня утворення ефірів гліцидолу при застосуванні антиоксидантів відбувається за рахунок здатності останніх затримувати утворення ді- та моноацилгліцеролів з триацилгліцеролів (ефір гліцидолу може утворюватися з них при високій температурі). Процес утворення ініціюється видаленням протонованої гідроксильної групи з подальшим внутрішньомолекулярним перегрупуванням проміжного ацилоксонію і, нарешті, відділенням жирної кислоти (Destaillats, Craft, Dubois & Nagy, 2012). Найвища ефективність була одержана з використанням пальмового олеїну та TBHQ в кількості 200 ppm. У праці (Budilarto & Kamal-Eldin, 2015) також доведено, що пероксидні сполуки ініціюють утворення 3-MCPD-ефірів.

Комбіновані стратегії. Найбільш економічно доцільним та ефективним можна вважати поєднання декількох методів зниження вмісту 2,3-MCPD-ефірів та ефірів гліцидолу. Такі дослідження вже проводяться. Наприклад, у праці (Zulkur-

nain, Lai, Tan, Abdul Latip & Tan, 2013) досліджено модифікований процес рафінування. Для оптимізації було об'єднано п'ять параметрів очищення: дозування води, дозування фосфорної кислоти, температура гідратування, дозування активованої глини й температура дезодорування. Раціональні умовами рафінування: 3,5% води для гідратування, 0,08% фосфорної кислоти, температура гідратування — 60°C. У поєднанні з 0,3% відбілювальної глини та 260°C при дезодоруванні автори дослідження змогли знизити концентрацію 3-MCPD-E на 87,2% з 2,95 до 0,37 мг/кг. Однак у статті не доведено вплив, наприклад, кількості води при гідратуванні й температури цього процесу на утворення MCPD-E та GE, тому вибір деяких параметрів рафінування для оптимізації викликає сумніви. Це доводить лише необхідність більшої кількості комплексних досліджень, які б застосовували базу накопичених даних щодо умов утворення попередників MCPD-E та GE.

На жаль, в жодній з наведених праць не було досліджено факторів, що впливають на утворення 2-MCPD-E. Це свідчить, що існує значна прогалина в даних і знаннях щодо зменшення вмісту 2-MCPD-E, що зумовлює проведення майбутніх досліджень.

Висновки

Рафінування жирів має низку можливостей вилучення попередників утворення 2,3-MCPD-ефірів та ефірів гліцидолу. На сьогодні одержано достатньо експериментальних даних щодо пошуків способів зменшення їх вмісту в дезодорованих оліях і є очевидним, що розробка ефективної концепції захисту олій від утворення 2,3-MCPD-ефірів та ефірів гліцидолу потребує комплексної модифікації всього процесу рафінування. Більшість досліджень зосереджена на одному параметрі або на одній стадії рафінування, що може бути достатнім для високоякісної вихідної сировини, проте недостатнім для постійної безпечної роботи підприємств. З огляду на останні вимоги, встановлені Європейською комісією щодо вмісту в оліях гліцидилових ефірів, 3-MCPD-ефірів, олієпереробним підприємствам варто замислитися над вибором обґрунтованих стратегій вилучення попередників утворення токсичних ефірів протягом усього процесу переробки.

Концепція захисту рослинних жирів від утворення 3-MCPD-ефірів та ефірів гліцидолу може включати такі положення:

1. Проведення водного гідратування або інших видів гідратування з мінімальним використанням кислот. Відмова від використання фосфоліпази С. При застосуванні водного гідратування концентрація 3-MCPD-E зменшувалась на 84% і для GE — на 26%.

Стадія нейтралізації позитивно впливає на зниження рівнів утворення 3-MCPD-ефірів і гліцидилових ефірів. Встановлено, що нейтралізація за допомогою $NaHCO_3$ або KOH знижує концентрацію 3-MCPD-E на 81% і GE — на 84%.

Адсорбційне рафінування є найбільш критичною стадією переробки щодо впливу на вміст 3-MCPD-ефірів і гліцидилових ефірів. Необхідним є використання відбільних земель нейтрального pH і відмова від кислотної активації адсорбентів. Відбілювання олії нейтральною глиною після обробки водою знижує концентрацію 3-MCPD-E на 46%.

2. Ретельний аналіз залишкового вмісту металів змінної валентності та продуктів окиснення як імовірних причин утворення 3-MCPD-ефірів та ефірів гліцидолу після проведення адсорбційного рафінування. Перед стадією дезодорування доцільно ввести додаткову стадію обробки олії розчинами карбонатів (гідрокарбонату калію, або бікарбонату натрію), що призводить до зниження концентрації 3-MCPD-ефірів та ефірів гліцидолу на 60—70%. Доцільно знижувати кислотність перед будь-якими високотемпературними обробками;

3. Використання антиоксидантів і пошук найбільш ефективних антиоксидантів.

4. Модифікація технології дезодорування — спочатку швидкий нагрів до високих температур — 220—250°С (протягом ~ 5 хв), потім тривале дезодорування при 160°С може знизити концентрацію 3-MCPD-E на 82% і концентрацію GE — на 78%;

5. Видалення попередників — іонів хлору та моно- і діацилгліцеролів.

Запропоновані рекомендації можуть використовуватись як вибірково, так і комплексно, виробники рафінованих олій повинні обирати найбільш доцільний варіант залежно від виду сировини, обладнання тощо.

До недоліків сучасного погляду на зменшення вмісту в оліях токсичних речовин нового типу слід віднести практично повну відсутність даних щодо 2-MCPD-ефірів. Цей недолік даних не можна ігнорувати, коли розробляються нові технологічні рішення або стратегії.

Наявність кореляції між ступенем окисненості олій та рівнями утворення MCPD-E та GE вимагає подальших досліджень у цьому напрямку.

Література

Демидова А. О., Мольченко С. М., Левчук І. В., Носенко Т. Т. (2021). Вміст MCPD-ефірів і ефірів гліцидолу в олійно-жирових продуктах. *Scientific Works of NUFT*, 27(1), 135—150.

Aniołowska, M. A., Kita, A. M. (2015). The effect of raw materials on thermo-oxidative stability and glycidyl ester content of palm oil during frying. *Journal of the Science of Food and Agriculture,* (6), 2257—2264.

Bakhiya, N., Abraham, K., Gürtler, R., Appel, K. E., Lampen, A. (2011). Toxicological assessment of 3-chloropropane-1,2-diol and glicydol fatty acid esters in food. *Molecular Nutrition & Food Research*, 55, 509—521.

Boyan Gao, Yanfang Li, Guoren Huang, and Liangli Yu. (2019). Fatty Acid Esters of 3-Monochloropropanediol: A Review. *Annu. Rev. Food Sci. Technol*, 25(10), 259—284.

Budilarto, E. S., Kamal-Eldin, A. (2015). The supramolecular chemistry of lipid oxidation and antioxidation in bulk oils. *Eur J Lipid Sci Technol*, 117(8), 1095—1137.

Cheng, W., Liu, G. & Liu, X. (2017). Effects of Fe3+ and antioxidants on glycidyl ester formation in plant oil at high temperature and their influencing mechanisms. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 65(20), 4167—4176.

Cheng, W., Liu, G., Wang, L. & Liu, Z. (2017). Glycidyl fatty acid esters in refined edible oils: A review on formation, occurrence, analysis, and elimination methods. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 16(2), 263—281.

Craft, B. D., Nagy, K., Seefelder, W., Dubois, M., Destaillats, F. (2012). Glycidyl esters in refined palm (Elaeis guineensis) oil and related fractions. Part II: Practical recommendations for effective mitigation. *Food Chemistry*, 132(1), 73—79.

Commission Regulation (EU) 2018/290 of 26 February 2018 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels of glycidyl fatty acid esters in vegetable oils and fats, infant formula, follow-on formula and foods for special medical purposes intended for infants and young children (Text with EEA relevance). *OJL*. Vol. 55, 27—29.

Destaillats, F., Craft, B. D., Dubois, M., Nagy, K. (2012). Glycidyl esters in refined palm (Elaeis guineensis) oil and related fractions. Part I: Formation mechanism. *Food Chem,* 131(4), 1391—1398.

EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). Risks for human health related to the presence of 3- and 2- monochloropropanediol (MCPD), and their fatty acid esters, and glycidyl fatty acid esters in food. (2016) *EFSA Journal*, 14(5).

Freudenstein, A., Weking, J., Matthäus, B. (2013). Influence of precursors on the formation of 3-MCPD and glycidyl esters in a model oil under simulated deodorization conditions. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 115(3), 286—294.

Greyt, W. (2020). Deodorization. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, Fereidoon Shahidi (Editor), vol. 6, 1—44.

Lu, J., Wang, Z., Ren, M., Feng, G., Ye, B. (2015). A 4-week study of four 3-monochloropropane-1,2-diol diesters on lipid metabolism in C57BL/6J mice. *Environ. Toxicol. Pharmacol*, 40, 453—58.

Matthäus, B., Pudel, F. (2013). Mitigation of 3-MCPD and glycidyl esters within the production chain of vegetable oils especially palm oil. *Lipid Technology*, 25(7), 151—155.

Sergio, B., Oey, H. J. van der Fels-Klerx, Vincenzo Fogliano, Stefan, P. J. van Leeuwen (2019). Mitigation Strategies for the Reduction of 2- and 3-MCPD Esters and Glycidil Esters in the Vegetable Oil Processing Industry. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety 18(1), 349—361.

Pudel, F., Benecke, P., Fehling, P., Freudenstein, A., Matthäus, B., Schwaf, A. (2011). On the necessity of edible oil refining and possible sources of 3-MCPD and glycidyl esters. *European Journal of Lipid Science and Technology,* 113(3), 368—373.

Pudel, F., Benecke, P., Vosmann, K., & Matthäus, B. (2016). 3-MCPD- and glycidyl esters can be mitigated in vegetable oils by use of short path distillation. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 118(3), 396—405.

Raft, B. D., Nagy, K., Sandoz, L., Destaillats, F. (2012). Factors impacting the formation of monochloropropanediol (MCPD) fatty acid diesters during palm (Elaeis guineensis) oil production. *Food Additives and Contaminants — Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment*, 29(3), 354—361.

Ramli, M. R., Siew, W. L., Ibrahim, N. A., Hussein, R., Kuntom, A., Abd. Razak, R. A., Nesaretnam, K. (2012). Effects of degumming and bleaching on 3-MCPD esters formation during physical refining. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 88(11), 1839—1844.

Shimizu, M., Moriwaki, J., Shiiba, D., Nohara, H., Kudo, N., Katsuragi, Y. (2012). Elimination of glycidyl palmitate in diolein by treatment with activated bleaching earth. *Journal of Oleo Science*, 61(1), 23—28.

Strijowski, U., Heinz, V., Franke, K. (2013). Removal of 3-MCPD esters and related substances after refining by adsorbent material. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113(3), 387—392.

Wong, Y. H., Goh, K. M., Nyam, K. L., Nehdi, I. A., Sbihi, H. M., Tan, C. P. (2019). Effects of natural and synthetic antioxidants on changes in 3-MCPD esters and glycidyl ester in palm olein during deep-fat frying. *Food Control*, 96(3), 488—493.

Yan, J., Oeya, S. B., van Leeuwena, S. P. J., van Ruth, S. M. (2018). Discrimination of processing grades of olive oil and other vegetable oils by monochloropropanediol esters and glycidyl esters. *Food Chemistry*, 248, 93—100.

Zelinková. Z., Svejkovská, B., Velíšek, J. and Doležal, M. (2006). Fatty acid esters of 3-chloropropane-1,2-diol in edible oils. *Food Additives and Contaminants*, 23, 1290—1298.

Zhang, H., Jin, P., Zhang, M., Cheong, L., Hu, P., Zhao, Y. (2016). Mitigation of 3-monochloro-1,2-propanediol ester formation by radical scavengers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 64(29), 5887—5892.

Zulkurnain, M., Lai, O. M., Latip, R. A., Nehdi, I. A., Ling, T. C., Tan, C. P. (2012). The effects of physical refining on the formation of 3-monochloropropane-1, 2-diol esters in relation to palm oil minor components. *Food Chemistry*, 135(2), 799—805.

Zulkurnain, M., Lai, O. M., Tan, S. C., Abdul Latip, R., Tan, C. P. (2013). Optimization of palm oil physical refining process for reduction of 3-monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) ester formation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(13), 3341—3349.