



NASEC
НАЦИОНАЛЬНЫЙ АГРАРНЫЙ
НАУЧНО-ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЙ ЦЕНТР

AGRO bilim.kz



ЛЕКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

по обучающему вебинару по направлению:

Переработка растениеводческой продукции и животноводческой продукции
в рамках исполнения государственного задания по бюджетной программе
267 «Повышение доступности знаний и научных исследований»
подпрограммы 100 «Информационное обеспечение субъектов
агропромышленного комплекса на безвозмездной основе» по специфике 159
«Оплата прочих услуг и работ»

Тема вебинара: «Контроль содержания глицидиловых эфиров в
масложировой продукции: вызов современности»

Место проведения: Астанинский филиал ТОО «Казахский научно-
исследовательский институт перерабатывающей и пищевой
промышленности»

Дата проведения: 17 ноября 2023 года

**И.о. директора
АФ ТОО «КазНИИПП»**



Альжаксина Н.Е.

Лектор

Балыкбаев Н.Н.

Астана – 2023

Содержание

Введение.....	3
1. Исследование текущего состояния производства растительных масел в РК.....	5
2. Изучение проблемных вопросов производства растительных масел.....	11
3.Изучение методов снижения контаминантов растительных масел.....	17
4.Исследование образования свободных и этерифицированных МХПД и глицидиловых эфиров при переработке пищевых продуктов.....	28
Заключение.....	32
Список использованныхисточников.....	33

Введение

Этерифицированные формы глицидола представляют собой группу технологических загрязнителей, образующихся при переработке растительного масла, особенно на стадиях рафинирования, на которых используются высокие температуры. Глицидол представляет собой органическое соединение, структурно характеризующееся молекулой глицерина, содержащей функциональные группы эпоксида и спирта. Эти вещества привлекли внимание всего мира, поскольку их свободные формы показали токсичность и канцерогенность на животных моделях.

В последние годы значительные уровни глицидиловых эфиров были обнаружены в обработанных пищевых продуктах и пищевых маслах. Самые высокие концентрации этих загрязнителей наблюдались в пальмовом масле, однако другие растительные масла представлены в значительных количествах, например, косточковое пальмовое масло, кукурузное масло и кокосовое масло. Кроме того, высокие концентрации были обнаружены в пищевых продуктах, в производстве которых используются рафинированные масла, таких как смеси для детского питания, печенье, крекеры, картофельные чипсы.

Эти соединения не присутствуют в сырье, но могут образовываться в результате химических реакций при высоких температурах, таких как те, которые используются на стадии дезодорации в процессе очистки масел. При температуре выше 140°C обнаруживаемые количества этих загрязняющих веществ могут быть обнаружены в рафинированных маслах. В зависимости от типа масла этап дезодорации требует высоких температур (180-270°C) для удаления свободных жирных кислот и других соединений, которые является критическим фактором для образования этих загрязнителей. Было установлено, что другие факторы играют важную роль в загрязнении очищенных масел, например, присутствие потенциальных предшественников, которые включают хлорированные соединения и частичные ацилглицерины.

Таким образом, чтобы снизить риски, связанные с потреблением этих

соединений, необходимо разработать эффективные технологические приемы снижения содержания глицидиловых эфиров, которые можно использовать в промышленных масштабах.

Научной новизной является установление механизмов образования глицидиловых эфиров в растительных маслах и снижение содержания глицидиловых эфиров путем совершенствования процесса рафинации масла с применением различных растворителей.

1. Исследование текущего состояния производства растительных масел в РК

Масла и жиры являются не только незаменимыми факторами питания, но и носителями энергии, пластическим материалом, входящим в состав клеточных компонентов, особенно мембран. Липиды в организме человека вовлекаются в сложные обменные процессы и несут ответственность за их нормальное развитие [1].

Масложировая промышленность – одна из ведущих отраслей пищевой промышленности страны. Ее удельный вес в общей структуре промышленного производства составляет всего 0,5%, более 3% основных производственных фондов и почти 6% численности работающих в пищевой промышленности. Начиная с 2011 года, наша страна уверенными шагами укрепляет свои позиции производителя масличных культур. По данным Министерства сельского хозяйства РК, с 2012 года в рамках программы диверсификации посевных площадей, посевные площади под масличными культурами выросли более чем на 1 млн га, а среднегодовой объем производства масличных культур увеличился на 1 млн тонн. Тем не менее, высокий интерес представителей масложировой отрасли к налаживанию более тесных контактов с казахстанскими производителями масличных культур и растительных масел обусловлен, прежде всего, ежегодно растущим потреблением внутри страны масличной продукции.

Казахстан – единственная страна в мире, совершившая столь стремительный рывок за короткий срок: за 10 лет страна из ТОП-10 импортеров подсолнечного масла уверенно вошла в ТОП-10 экспортеров подсолнечного масла [2].

Сегодня развитие масло - жировой отрасли – одно из актуальных направлений в формировании агропромышленного комплекса Казахстана. В последние годы аграрными предприятиями целенаправленно расширяются посевные площади масличных, что обусловлено значительной прибыльностью их выращивания по сравнению с другими

сельскохозяйственными культурами. В нашей стране в перечень масличных культур традиционно входят подсолнечник, которому отдается основное предпочтение, а также рапс, лен масличный, соя и горчица. Важность данных культур значительна: выработка подсолнечного масла, ежедневно используемого в питании человека, а также в качестве сырья при производстве масло-жировой продукции, различных консервов, в фармацевтической и химической промышленности. При переработке масличных культур получаемые отходы широко используются в составе рациона кормов в животноводстве. В этой связи масло-жировая отрасль – одна из приоритетных составляющих не только агропромышленного комплекса, но и целого ряда отраслей промышленности [3].

В структуре питания людей масла и жиры животного и растительного происхождения, наряду с белками и углеводами, имеют одно из важнейших значений. Они являются незаменимым звеном по всей биохимической цепи метаболизма. Недостаточное поступление жирных кислот в организм ведёт к деструкции окислительно-восстановительных реакций, которое сопровождается замещением незаменимых жирных кислот за счёт включений в биохимические реакции структурных белков и углеводов. В итоге это может привести к различным системным дисфункциям организма, а в случаях хронического дефицита, к патологиям, так как, жиры входят в состав клеточных мембран и являются одним из метаболических регуляторов [4]. Растительные масла являются источниками эссенциальных веществ, необходимых для нормального функционирования организма человека, они характеризуются высоким содержанием жирорастворимых витаминов, стероидов и других биологически активных компонентов, а также незаменимых жирных кислот [5].

Растительные масла и продукты на их основе в последние несколько лет стали базовыми в структуре питания населения РК.

Рассматривая типы растительных масел, можно выделить несколько самых основных: подсолнечное, хлопковое, соевое, кукурузное, сафлоровое,

льняное, оливковое масла и т. д. Конечно же, данные типы масла различаются по вкусу, запаху и составу полезных веществ.

Рассмотрим производство различных типов растительного масла по годам по республике.

Наименование продукции	2018	2019	2020	2021	2022
Масло растительное рафинированное и нерафинированное, тонна	388676	477120	484833	430202	-
масло хлопковое	13612	20838	14 994	13 888	-
масло сафлоровое	9082	6042	1 343	2 283	-
масло рапсовое	41290	68845	55 213	38 064	-
масло соевое	22669	23248	23 012	12 869	-
масло подсолнечное нерафинированные	136601	184542	217 833	184 336	-
масло подсолнечное и его фракции, рафинированные (кроме химически модифицированных)	127160	135593	133 491	146 799	-

Как видно из приведенной выше таблицы значительный объем производства растительных масел: Масло растительное рафинированное и нерафинированное (484833 тонн 2020 году), масло рапсовое (68845 тонн 2019 году) и масло подсолнечное нерафинированные (217 833 тонн 2020 году) характеризуется высоким производством.

Развитие масложировой промышленности находится в прямой связи с ростом сырья для производства масла [6].

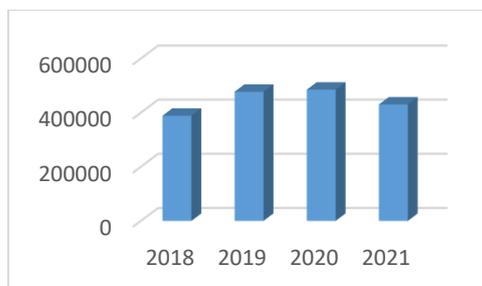


Рисунок 1. Динамика производства растительных масел рафинированных и нерафинированных

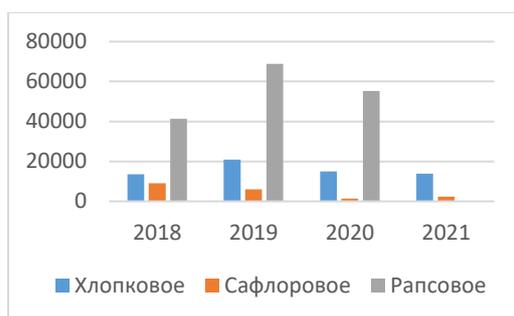


Рисунок 2. Производство растительных масел за 2018-2021 г.

Наиболее популярным типом растительного масла в Казахстане является подсолнечное масло, его вот уже на протяжении последних пяти лет потребляют почти 96% жители. Доля потребителей подсолнечного нерафинированного масла в 2020 году составила 217 833 тонн, 2021 году подсолнечного рафинированного масла 146 799 (см. Рисунок 3)

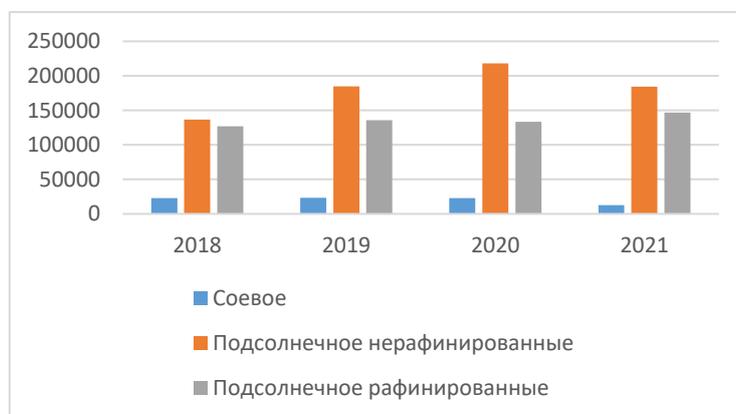


Рисунок 3. Производства растительных масел за 2018-2021 г

За январь–сентябрь 2022 года в РК произвели 422,1 тыс. тонн рафинированного и нерафинированного растительного масла — сразу на 25,3% больше, чем годом ранее.

Наибольший объём выпуска в региональном разрезе традиционно пришёлся на Восточно-Казахстанскую область: 181 тыс. тонн, плюс 16% за год. В тройку лидирующих регионов также вошли Абайская область (61,7 тыс. тонн) и Шымкент (41,6 тыс. тонн, минус 29,1%).

В целом за 2021 год в стране выпустили 430,2 тыс. тонн масла — на 11,3% меньше, чем годом ранее.



Рисунок 4. Производство растительных масел январь-сентябрь 2022 года (тыс.тонн)

83,5% производства в секторе пришлось на подсолнечное масло — нерафинированное (247,7 тыс. тонн, на 89,1% больше, чем годом ранее) и рафинированное (104,7 тыс. тонн, минус 4,6%).

Среди прочих видов растительного масла производство в плюсе в таких категориях, как рафинированное и нерафинированное рапсовое масло (плюс 9,9% за год, до 23,6 тыс. тонн) и сафлоровое масло (плюс 2%, до 1,4 тыс. тонн).

Заметно сократилось производство рафинированного и нерафинированного соевого масла (на 39,5%, до 8,8 тыс. тонн), а также хлопкового масла (на 22,8%, до 6 тыс. тонн).

По итогам января–августа текущего года местные компании обеспечили спрос (реализацию на внутреннем рынке плюс экспорт) на растительное масло на 81,2%, против 78,4% годом ранее.

Местное производство за этот период показало годовой рост на 19,3%, до 369,8 тыс. тонн. Импорт, напротив, сократился на 0,2%, до 85,4 тыс. тонн. Доля импорта соответственно составила 18,8% от ресурсов, против 21,6% годом ранее.

Экспорт масла вырос сразу в 1,9 раза, до 201,4 тыс. тонн, составив 44,2% от использованных ресурсов (для сравнения: годом ранее — 26,6%). Реализация растительного масла всех видов на внутреннем рынке РК составила 253,8 тыс. тонн — на 12,6% меньше, чем годом ранее.

Непосредственно на подсолнечное масло местные компании обеспечили спрос на 82,7%, против 79,2% годом ранее. На импорт соответственно пришлось 17,3% ресурсов.

После того как разрушились все логистические цепочки из-за войны в Украине, для РК открылись новые экспортные направления.

Маслопроизводители Восточного Казахстана в этом году впервые вышли на рынки Европы. Украина из-за войны лишилась первенства в производстве подсолнечного масла, а Россия из-за наложенных санкций потеряла привычных потребителей. Теперь эту нишу осваивает Казахстан.

В сентябре текущего года цены на растительное масло выросли на 16,6% за год. В том числе подсолнечное масло подорожало на 16,4% в годовой динамике, оливковое — на 22%.

Сильнее всего рост цен на растительное масло ощутили жители Мангистауской области: на 23,9% за год. В тройке антилидеров также оказались Алматинская область (плюс 23,8% за год) и Алматы (плюс 23,4%). Наименьший годовой рост был зафиксирован в столице: на 7,1% [7].

2. Изучение проблемных вопросов производства растительных масел

Развитие АПК является одним из основных долгосрочных приоритетов государственной экономической политики. Стратегией «Казахстан – 2050» поставлена задача по проведению масштабной модернизации сельского хозяйства в условиях растущего глобального спроса на сельхозпродукцию. Результатом принятых мер должно стать увеличение с 2012 до 2050 года доли продукции сельского хозяйства в валовом внутреннем продукте (далее – ВВП) страны в 5 раз. В реализацию долгосрочных целей и задач Стратегии «Казахстан – 2050» Стратегическим планом РК 2025 определено, что политика в АПК будет ориентирована на повышение производительности сельского хозяйства, углубление переработки сельхозпродукции, обеспечение продовольственной безопасности страны и рост экспорта экологически чистой продукции.

В Послании Главы государства от 1 сентября 2022 «Справедливое государство. Единая нация. Благополучное общество» указывается, что одной из ключевых остается проблема развития сельского хозяйства. состояние отрасли напрямую влияет на продовольственную безопасность страны. предстоит решить стратегическую задачу увеличения объемов производства и повышения добавленной стоимости отечественной сельхозпродукции.

Для полного и устойчивого обеспечения потребностей страны и отдельного региона в продуктах масложировой отрасли производителям, переработчикам и потребителям должны быть созданы необходимые условия, при которых обеспечивалось бы производство продукции высокого качества в объеме, ассортименте, соответствующих спросу и норме потребления. Как показывает опыт развитых стран, эффективным инструментом решения этих задач является переход на инновационные технологии экономического развития.

Производство масличных культур в Казахстане на данный момент находится в стадии развития, демонстрируя внушительные результаты за последнее десятилетие. Однако, несмотря на уверенное развитие масложировой отрасли, в Казахстане остается достаточно много неразрешенных вопросов. Из года в год увеличивается объемы масличных культур, если в 2011 году объем составлял 1,9 млн га, то в 2021 году уже составляет 3,1 млн га. Из них семена подсолнечника 960,5 тыс га.

В стране наблюдается тенденция увеличения посевных площадей на 48% по масличным культурам с 2016 по 2021 годы, но при этом растет только экспорт сырья. А загруженность отечественных перерабатывающих предприятий не превышает и 35%, из-за дефицита маслосемян. Как следствие – наращивание импорта масличных культур из соседней России, в частности, подсолнечника – в 4,3 раза, сои – в 4 раза.

Посевные площади под масличными могут быть значительно увеличены к 2030 году почти до 5 миллионов гектаров. В программе развития отрасли нулевой этап – это 2018 год, 2019–2021 годы – годы первый этап, 2022–2025 годы – второй и 2026–2030 годы – третий этап, где Казахстан полностью описывает себя по масличному, растительному маслу и выходит на экспорт готовой продукции.

Казахстан производит не только различные виды масличных культур, но продукты их переработки. Сегодня до 40% масличных экспортируем в виде сырья. Экспорт из РК в первом полугодии 2022 года составляет 198,2 тыс. тонн 2,1 Наша страна может и больше сырья экспортировать, но задача стоит – экспорт готовой продукции. По итогам 2021 года объемы производства рафинированного подсолнечного масла увеличились на 10,2% по сравнению с 2020 годом. За прошедший период 2022 года экспорт подсолнечного масла увеличился в 4,8 раза по сравнению с аналогичным периодом прошлого года (140,7 тыс. тонн и 28,9 тыс тонн соответственно) Ежегодно 60% от общего объема экспорта подсолнечного масла поставляется в Узбекистан, при этом наблюдается расширение рынков сбыта подсолнечного масла, помимо

традиционных стран (Узбекистан, Афганистан, Таджикистан, Китай) отгрузки подсолнечного масла осуществлялись в Чехию, Литву, Турцию. В республике насчитывается около 52 предприятий по переработке масличных общей мощностью 2 млн тонн в год. В настоящее время имеющиеся производственные мощности масложировых предприятия загружены всего на 48%. Что связано с рядом проблем, основными из которых, являются нехватка сырья, в связи с низкой продуктивностью семенного материала, небольшого валового сбора, а также интенсивным экспортом маслосемян. Однако, несмотря на это, доля импорта растительных масел во внутреннем потреблении республики составляет порядка 40%. В основном завозится подсолнечное масло из России, а также пальмовое масло из России и Малайзии.

По данным Комитета по статистике Республики Казахстан в 2021 году производство растительное рафинированное и нерафинированное растительного масла составил 430,2 тыс. тонн, в том числе: масло хлопковое – 13,8 тыс.т.; масло сафлоровое -2,2 тыс.т.; масло рапсовое – 38,1 тыс.т.; масло соевое -12,8 тыс.т.; подсолнечное масло нерафинированное – 184,3 тыс. т.; подсолнечное масло рафинированное – 146,8 тыс.

Тем временем основным импортером растительных масел из Казахстана остается Китай. В прошлом году сосед закупил весь экспортированный из республики объем льняного масла – 31 тыс. тн (в 1,5 раза больше сезона 2017/18).

Со стороны Китая спрос на масличный лен очень большой. Китай в прошлом сезоне закупил весь экспортированный из Казахстана объем льняного масла - 31 тыс тонн. Причем данный показатель практически 1,5 раза превысил аналогичный результат предыдущего сезона. Кроме того, Казахстан отгрузил в данном направлении практически все рапсовое масло (93% от экспорта) - 45 тыс тонн, что в 2,4 раза выше объема, закупленного Китаем в прошлом сезон. За Китаем также осталась лидирующая позиция среди экспортеров подсолнечного масла с долей 36% несмотря на то, что закупки

были снижены на 8% относительно предыдущего сезона. Таким образом, в КНР было отгружено 25 тыс тонн казахстанского продукта. Отмечается, что снижение экспорта в данном направлении компенсировал Узбекистан, который импортировал из РК 23 тыс тонн подсолнечного масла. Более существенное сокращение закупок Китаем произошло в сегменте соевого масла (-24%). Импортируемый объем составил всего 1,6 тыс тонн, что, все же, позволило Китаю остаться на втором месте с долей 14%, после Узбекистана (10 тыс тонн), в рейтинге основных импортеров продукта из Казахстана.

Что касается мирового опыта развития масложировой отрасли, можно взять примеры опыта Украины и Канады.

В 2022 г. мировой рынок подвергся кардинальным изменениям. В первую очередь, это связано с конфликтом на Украине, который привел к сокращению посевных площадей и как следствие — повышению цен на масложировую продукцию.

Украина для развития масложировой отрасли предпринял следующие меры:

- расширение посевных площадей под подсолнечник. В период с 1990 года по 2011 год общие посевные площади под масличные культуры возросли в 3,7 раза.

- принятие защитных мер: при вступлении в ВТО для отрасли было сохранение экспортной пошлины на семена подсолнечника в размере 23%. Стоит отметить, что в ходе переговоров по вступлению в ВТО была достигнута договоренность постепенного снижения ее до 10% ежегодно на один процентный пункт, и с начала 2010 г. в Украине действовала именно 10%-я пошлина.

- наращивание перерабатывающих мощностей путем строительства новых крупных заводов (с 1998 по 2018 годы было построено 35 масло перерабатывающих заводов, при этом загрузка мощностей увеличилась с 30% до 85%).

Канада в свою очередь предпринял следующие меры:

- 1974 год. Выведен первый сорт канола, который позволил производить муку и масло высокого качества, которые не могли быть произведены в других частях мира.

- 1980 год. Ассоциация рапса Канады стала называться «Советом канола Канады» (ССС), чтобы узаконить развитие и утверждение сортов канола. Владение товарным знаком «канола» было передано ССС.

- 1995 год. Была выведена первая разновидность канола, устойчивое к гербицидам.

- 2006 год. Управление США по контролю за продуктами и лекарствами (FDA) утвердило квалифицированное заявление о пользе для здоровья масла канола на основе ее высокого процента ненасыщенных жиров.

- 2017 год. Площадь выращивания канола в первый раз превысило площади пшеницы.

В целях сбалансированного развития масложировой отрасли необходимо стимулировать:

а) наращивание площадей возделывания масличных культур (сои, рапса, подсолнечника), внедрение современных технологий их выращивания, а также лучших практик земледелия, обеспечивающих сохранение и повышение плодородия сельскохозяйственных земель;

б) развитие долгосрочных отношений между перерабатывающими организациями и сельскохозяйственными товаропроизводителями, основанных на авансировании приобретения средств для производства, осуществлении прямых закупок маслосемян;

в) переработку маслосемян, в том числе за счет оказания мер государственной поддержки перерабатывающим организациям и сельскохозяйственным товаропроизводителям;

г) внедрение передовых технологий глубокой переработки масличных культур в целях создания инновационных продуктов с высокой добавленной стоимостью, заданными функциональными свойствами (продукты функционального питания, ферментированный шрот и другие).

В целях развития взаимной торговли, а также наращивания экспорта на рынки третьих стран масложировой продукции с высокой добавленной стоимостью необходимо содействовать:

а) реализации инфраструктурных и логистических проектов, включая организацию оптовых распределительных центров, строительство современных специализированных экспортных терминалов;

б) обмену опытом по разработке и реализации маркетинговых и ценовых стратегий выхода на внешние рынки;

в) организации совместных торговых миссий и налаживанию прямых контактов между производителями и партнерами из третьих стран.

В целях решения актуальных задач, стоящих перед масложировой отраслью, а также создания перспективных направлений для ее инновационного развития необходимо оказывать содействие:

а) обмену опытом в области достижений молекулярной биологии и генетики для получения новых сортов и гибридов масличных культур, отвечающих современным стандартам и потребностям масло перерабатывающих предприятия;

б) проведению совместных отраслевых исследований, в том числе по разработке инновационных рецептов масложировых продуктов, отвечающих современным представлениям в области здорового питания, с привлечением перерабатывающих предприятия, для последующего внедрения полученных результатов в производство, а также методик по определению природных и промышленных транс-изомеров жирных кислот, содержащихся в масложировой продукции, и транс-изомеров жирных кислот в изделиях кондитерской промышленности.

В целях развития масложировой отрасли необходимо принять следующие меры:

- техническое обновление и перевооружение;
- привлечение инвесторов для строительства новых заводов;

- введение в эксплуатацию минимум 5 новых производств мощностью более 1000 тонн в сутки;

- развитие переработки сопутствующих продуктов: ферментация и грануляция жмыха, экструдирование отходов масличных производство комбикормов, переработка стерни.

У нашей республики имеется большой потенциал для развития масложировой отрасли. Главное этот потенциал направить в нужное русло. Недопустимо, когда при увеличении финансирования АПК растет только экспорт сырья, а не переработанной продукции. Мировая практика доказывает, что переработка сырья внутри страны уменьшает себестоимость готовой продукции и повышает продовольственную безопасность. Также появляются новые рабочие места и развиваются смежные отрасли, такие как птицеводство, животноводство, кондитерское производство и другое.

3. Изучение методов снижения контаминантов растительных масел

Ужесточение требований к качеству и безопасности пищевых продуктов, растущая глобализация пищевых рынков ставит перед производителями масложировой продукции новые задачи. Одной из таких задач является минимизация в рафинированных растительных маслах содержания сложных эфиров монохлорпропандиола и глицидола, представляющих потенциальный риск для здоровья человека. В Европейском Союзе действует рекомендация Комиссии 2014/661/EU от 10 сентября 2014 года, согласно которой следует проводить мониторинг содержания указанных соединений в пищевой продукции.

Проблему снижения контаминант можно решить, лишь поняв механизмы образования сложных эфиров монохлорпропандиола и глицидола в маслах, освоив методы их анализа, и на основании полученных знаний выработать необходимую стратегию действий.

Вероятно, при образовании в пищевых растительных маслах сложных эфиров монохлорпропандиола работают следующие механизмы: хлор

является достаточно распространенным в природе элементом. Поэтому возможно предположение о достаточно широком многообразии источников хлора, как органической, так и неорганической природы, которые могут быть потенциальными предшественниками сложных эфиров монохлорпропандиола, образующихся при производстве пищевых растительных масел. Входящие в состав масел липиды, такие как ацилглицерины, фосфолипиды и гликолипиды теоретически могут реагировать с хлорсодержащими соединениями при рафинации масел с образованием сложных эфиров 3-МХПД. Безусловно, природа прекурсоров будет зависеть как от типа масла, его качества, так и от технологий его извлечения. Авторы работы Zelinkova, Z. Fatty acid esters of 3-chloropropane-1,2-diol in edible oils предполагают, что обнаруженные хлорорганические соединения по своей структуре похожи на фитосфингозины и являются эндогенными растительными метаболитами, а не экзогенными контаминантами. Таким образом, совокупности основных доноров хлора в разных партиях сырья могут варьировать, что будет в дальнейшем сказываться на различном протекании процесса образования сложных эфиров 3-МХПД.

Если говорить о наиболее вероятных липидных прекурсорах 3-МХПД в растительных маслах, то вначале было высказано предположение, что ими могут являться неполные ацилглицерины, в частности диацилглицерины (ДАГ). Предположение было основано на том, что наибольшее содержание 3-МХПД было обнаружено в маслах, полученных из мякоти масличных плодов, таких как пальмовое и оливковое. Указанные масла, как известно, содержат повышенное содержание ДАГ, образующихся в результате гидролиза под действием липолитических ферментов. Однако данная гипотеза была опровергнута в результатах дальнейших исследований. Они показали, что, хотя ДАГ могут теоретически реагировать с донорами хлора с образованием сложных эфиров 3-МХПД, они не являются основным липидными прекурсорами данного процесса, поскольку доказано, что наибольшая часть сложных эфиров 3-МХПД образуется на этапе дезодорации масел. Другие же

сопутствующие вещества липидного характера, например, фосфолипиды и гликолипиды, также не могут существенным образом участвовать в формировании сложных эфиров 3-МХПД, так как удаляются на предыдущих этапах рафинации.

В результате многочисленных исследований было установлено, что сложные эфиры 3-монохлорпропан-1,2-диола, образуются при температуре 180 °С и выше. Из этого следует, что типичные условия дезодорации существенным образом способствуют образованию сложных эфиров 3-МХПД. Например, в случае химической рафинации пальмового масла процесс дезодорации происходит при температуре около 240 °С. Если же применяется физическая рафинация, то температура этапа дезодорации, при которой также отгоняются свободные жирные кислоты, может достигать 260–270 °С.

Для того, чтобы установить происхождение хлора, участвующего в образовании сложных эфиров 3-МХПД в процессе рафинации, в работе Hrnčířík, K An initial study on the formation of 3-MCPD esters during oil refining, специалисты исследовали содержание ионов хлора в маслах до и после дезодорации с целью установления корреляции данного показателя с содержанием сложных эфиров 3-МХПД в рафинированных маслах. Но такая взаимосвязь обнаружена не была. Также потерпела неудачу попытка объяснить образование сложных эфиров 3-МХПД при дезодорации за счет хлора, присутствующего в остром паре. И только исследование Nagy, K. Mass-detect filtering of isotope signature store reveal the source of chlorinated palm oil contaminants, показало зависимость между термическим разложением хлорорганических соединений, содержащихся в пальмовом масле и накоплением 3-МХПД при тепловой обработке пальмового масла. Авторы этой работы отслеживали процесс разложения хлорорганических соединений, обнаруженных в нерафинированном пальмовом масле методом высокоэффективной жидкостной хромато-масс-спектрометрии и установили, что типичным продуктом разложения указанных соединений является соляная

кислота (HCl) – преимущественный донор хлора в реакции образования сложных эфиров 3-МХПД при дезодорации.

Таким образом, с целью снижения содержания сложных эфиров 3-МХПД и сложных эфиров глицидола в растительных маслах целесообразно действовать в 3-х направлениях:

1. Уменьшение содержания вплоть до полного исключения прекурсоров сложных эфиров 3-МХПД и сложных эфиров глицидола в масличном сырье и нерафинированных маслах.
2. Корректировка условия извлечения масел и процессов рафинации с возможным включением дополнительных этапов рафинации в полный цикл очистки.
3. Снижение содержания сложных эфиров 3-МХПД и сложных эфиров глицидола в рафинированных маслах с помощью соответствующих сорбентов либо ферментативными методами

При использовании на практике существующих стратегий важно найти баланс между максимально возможным снижением загрязняющих веществ сложных эфиров 3-МХПД и ГЭ в процессе переработки и сохранением качества масла.

Глицидиловые эфиры жирных кислот (ГЭ) были идентифицированы как новый класс пищевых загрязнителей. Эти вещества содержат общей концевой эпоксидной группой, но имеют разные жирные кислотные составы (рис. 1). Впервые этот класс соединений был обнаружен в пищевых маслах после переоценки Эфиры жирных кислот 3-монохлорпропан-1,2-диола (3-МХПД), проанализированные непрямым методом.

С 1980 года сложные эфиры 3-МХПД изучались как загрязнители пищевых продуктов и обнаруживались в различных типах пищевых продуктов и пищевых ингредиентах, особенно в рафинированных пищевых маслах.

В 2009 году было произведено масел на основе диацилглицеридов (ДАГ). Прекурсоры ГМ в рафинированных маслах были идентифицированы как частичные ацилглицеролы, то есть DAG и моноацилглицериды (MAG);

однако вопрос о том, происходят ли они также из триацилглицеридов (ТАГ), до сих пор остается предметом споров. Несколько авторов отметили, что чистые ТАГ были стабильны при термообработке (например, при 235 °С) в течение 3 ч и, следовательно, не участвовали в формировании GE.

Однако наши экспериментальные результаты показали, что небольшие количества ГЭ присутствуют в модели термообработанного масла, состоящей почти из 100% теги. Результаты исследований с преобразованием Фурье в инфракрасном диапазоне (FTIR) показывают, что образование GE из TAG можно объяснить пиролизом TAG в DAG и MAG.

ДАГ и МАГ, минорные компоненты пищевых масел, могут образовываться не только в результате липазного гидролиза ТАГ во время созревания, сбора и транспортировки масличных плодов/семян, но и в результате пиролиза ТАГ при высоких температурах, включая обычное нагревание и дезодорацию. Кроме того, из-за специфичности ТАГ-липазы в положении Sn-1 или Sn-3 содержание 1,2-DAG оказывается выше, чем содержание 1,3-DAG в свежеекстрагированных маслах. Однако 1,3-DAG проявляют более высокую стабильность, что объясняет относительное снижение уровней 1,2-DAG по сравнению с 1,3-DAG и общего уровня DAG при хранении. Из-за более длительного воздействия воды по сравнению с маслом из семян фруктовые масла более восприимчивы к потенциальным реакциям гидролиза. Поэтому уровни DAG особенно высоки во фруктовых маслах, таких как пальмовое масло и оливковое масло.

3-MCPDE, 2-MCPDE и GE не присутствуют в количестве, поддающемся количественному определению, в сырой нефти. Эти вещества образуются в процессе рафинирования, в частности, в условиях дезодорации при высоких температурах, обычно выше 200 °С [8].

Большинство пищевых масел требуют процесса очистки для удаления нежелательных соединений, которые могут повлиять на качество масла, таких как фосфолипиды, свободные жирные кислоты, пигменты, летучие вещества и загрязнители. Процесс рафинации пищевого масла может осуществляться

двумя различными способами: либо химической рафинацией, либо физической рафинацией. Основное различие между ними заключается в том, что химическая очистка включает стадию нейтрализации для удаления СЖК, которая включает обработку щелочью для нейтрализации масла, тогда как при физической очистке СЖК удаляются путем отпарки на стадии дезодорации [9].

Основными этапами химической очистки являются обессмоливание, щелочная нейтрализация с последующей промывкой водой, отбеливание и дезодорация, в то время как физическая очистка включает рафинирование, отбеливание и дезодорацию [10,11]. Выбор типа очистки будет зависеть от индивидуальных характеристик сырой нефти, таких как содержание свободных жирных кислот и фосфолипидов, а также от стоимости процесса.

Дезодорация является наиболее важным этапом очистки масла, на котором из масла удаляются пахучие соединения, такие как свободные жирные кислоты, альдегиды, кетоны, пероксиды, спирты и другие органические соединения. Дезодорация состоит из процесса отпарки, при котором определенное количество отпарного агента (обычно пара) впрыскивают через масло при высоких температурах и низком давлении [12]. Дезодорация имеет четыре основных параметра, которые нефтеперерабатывающие заводы могут регулировать в зависимости от типа масла и желаемого конечного продукта, и эти параметры включают температуру, давление, пар для отпарки и время.

Из-за высоких температур, применяемых на этапе дезодорации (до 260 °C), в масле могут происходить некоторые нежелательные изменения, отрицательно влияющие на качество конечного продукта, такие как образование трансжирных кислот и усиление реакции переэтерификации. Кроме того, на этом этапе в основном образуются 3-МХДЭ, 2-МХФДЭ и ГЭ, учитывая применение высоких температур [13,14]. Температура является фактором, который играет важную роль в образовании этих соединений. Количественные уровни 3-MCPDE и GE в пальмовом масле можно наблюдать

при температуре от 140 °С.4 Кроме того, выше 250 °С концентрация GE увеличивается экспоненциально со временем.

Помимо температуры, которая считается критическим фактором образования этих загрязняющих веществ, также сообщалось о влиянии других факторов, таких как присутствие в масле хлорированных соединений, которые действуют как предшественники 3-МХДЭ и 2-МХДЭ. В растительных маслах эти соединения могут образовываться главным образом в результате эндогенного метаболизма растения и в результате использования при выращивании удобрений, содержащих хлоридные соли. Кроме того, использование глин, активированных HCl, на стадии отбеливания в процессе рафинирования также может представлять собой источник хлора [15]. При высоких температурах хлорид, присутствующий в масле, посредством нуклеофильного замещения атакует углерод глицерина, что приводит к отщеплению жирных кислот и образованию 3-МСПДЕ (рис. 2). В качестве альтернативы 3-МСПДЕ может образоваться в результате нуклеофильной атаки хлоридов в промежуточных ионах в виде циклического ацилоксония (рис. 3) [16].

Присутствие неполных ацилглицеролов, таких как диацилглицеролы (ДАГ) и моноацилглицеролы (МАГ), было связано с образованием GE [17]. Предлагаемый механизм включает внутримолекулярную перегруппировку, которая приводит к удалению жирных кислот (рис. 4) [18]. Кроме того, циклические ионы ацилоксония могут образовываться в условиях дезодорации и инициировать образование ГЭ (рис. 3) [19]. Кроме того, было высказано предположение, что взаимопревращение между 2-МСПДЕ и 3-МСПДЕ через промежуточный продукт GE может происходить при высоких температурах (рис. 5). Кроме того, было высказано предположение, что 3-МСПДЕ может быть получен в результате реакции, опосредованной свободными радикалами (рис. 6).

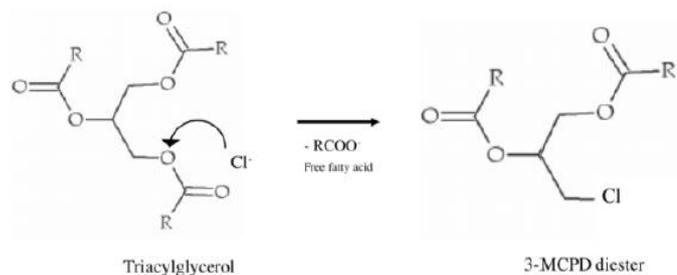


Рисунок 5. Нуклеофильная атака хлорида в структуре триацилглицерина. Адаптировано из Рана и Яйлаяна

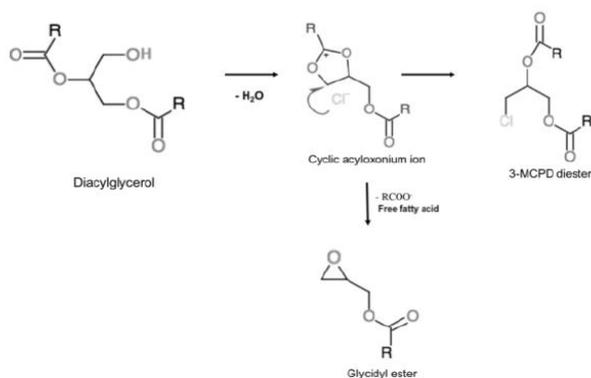


Рисунок 6. Формирование 3-MCPDE и GE промежуточным циклическим ионом ацилоксония. Адаптировано из Рана и Яйлаяна

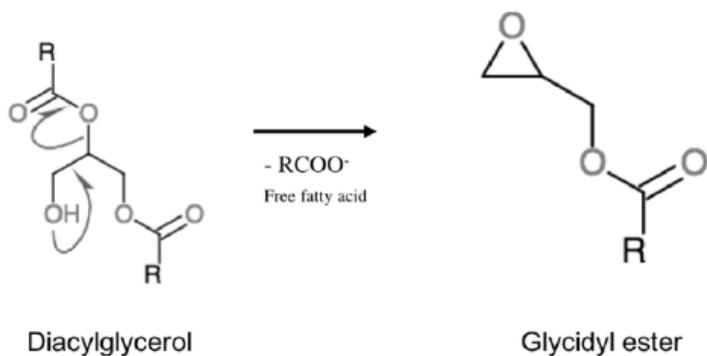


Рисунок 7. Образование ГЭ путем внутримолекулярной перегруппировки. С разрешения Destailats et al.

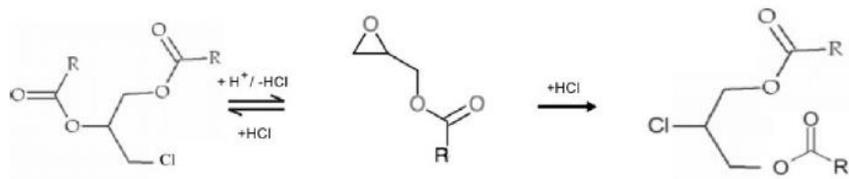


Рисунок 8. Взаимное преобразование между 3-MCPDE и 2-MCPDE.

Адаптировано из Ран Ран и Яйляян

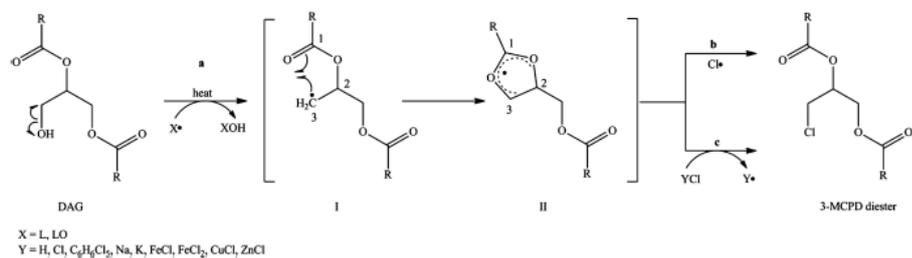


Рисунок 9. Предполагаемый механизм образования диэфиров 3-МХПД из ДАГ, опосредованный свободным радикалом. С разрешения Чжана и др.

Многие растительные масла после механической обработки или экстракции с растворителем непригодны для употребления в пищу человеком и промышленного производства пищевых продуктов. Потому что минорные компоненты, извлекаемые с маслом, существенно влияют на органолептические, питательные и технологические свойства продукта.

При переработке сырой нефти эти компоненты удаляются, и масла становятся пригодными для потребления человеком и использования в пищевой промышленности [20]. Процесс рафинации в основном состоит из 4 этапов: дегуммирование (гидратация) (удаление липких веществ), нейтрализация (удаление свободных кислот), отбеливание (обесцвечивание) и дезодорация (дезодорация).

Дезодорация, которая является последней стадией очистки, представляет собой процесс перегонки с водяным паром, применяемый при температуре 240-270°C в зависимости от типа масла для удаления

углеводородов, ПАУ (полициклических ароматических углеводородов), пестицидов, свободных кислот и летучих соединений [21]. Поскольку масла подвергаются воздействию высоких температур, процесс дезодорации считается ответственным за образование 3-МХПД и глицидиловых эфиров в маслах [22].

Зелинкова и др. (2006) определили уровни 3-МХПД как 75 мкг/кг в оливковом масле первого холодного отжима и 1464 мкг/кг в рафинированном оливковом масле. Более высокие количества 3-МХПД и глицидилового эфира наблюдались в рафинированных маслах по сравнению с первичными маслами из-за температуры, применяемой к рафинированным маслам.

К основным факторам, влияющим на образование 3-МХПД, относятся ионы хлора, глицерина, ТГ, ДГ, МГ, а также температура и время. Сообщалось о линейном увеличении образования 3-МХПД, особенно по мере увеличения соотношения МГ и ДГ в нефти [23].

Растительные масла содержат ТГ, ДГ, МГ, свободные жирные кислоты и хлорсодержащие компоненты до дезодорации. Ион хлора поступает из частей растений во время экстракции или прессования, а свободный хлористый водород (HCl) поступает из обесцвеченной почвы при обесцвечивании маслом [24].

Фрейденштейн и др. (2013) провели температурные испытания три-, ди- и моноолеина в присутствии и в отсутствие ионов хлора при 240 °С, чтобы определить эффекты прекурсоров, которые запускают образование 3-МХПД и глицидиловых эфиров по отдельности. В отсутствие ионов хлорида глицидиловые эфиры обычно состоят из ди- и моноолеина.

Образование эфиров 3-МХПД осуществляли ди- и моноолеином в присутствии ионов хлора. Было замечено, что триолеин оставался стабильным при температуре дезодорации и вызывал очень незначительное образование сложного эфира. Таким образом, был сделан вывод, что ди- и моноолеин являются эффективными предшественниками в образовании 3-МХПД и глицидилового эфира.

Способности к образованию эфиров у сортов растительных масел различны. Масло авокадо, оливковое масло первого холодного отжима, масло канолы, соевое масло и пальмоядровое масло среди масел, наносимых при высокой температуре на 2 часа, содержат только небольшое количество 3-MCPD и глицидилового эфира; это соотношение увеличилось до 14 мг/кг в пальмовом, кукурузном и кокосовом маслах [25].

Хлорпропанолаы образуются в кислоте-HVP во время стадии гидролиза, опосредованной соляной кислотой производственный процесс. Кислота-HVP обычно производится путем обработки зерновых материалов, в том числе белково-масличных культур, соляной кислотой при высокой температуре и давлении. Соляная кислота реагирует с липидами, такими как триацилглицерины и фосфолипиды, а также с частичными ацилглицеринами (моноглицеринами и ДАГ) и глицерином, образующимися при кислотном гидролизе триацилглицеринов [26].

В производстве продуктов питания хлорпропанолаы образуются в результате реакции эндогенного или добавленного хлорида с глицерином или ацилглицеролом, хотя точные механизмы еще предстоит полностью выяснить.

Механизм образования 3- и 2-МХПД включает промежуточное образование циклического иона ацилоксония [27]. Глицерин протонируется соляной кислотой в первичном и вторичные гидроксильные группы с образованием ионов алкилоксония. Вода вытесняется из первичного положения гидроксилалкилоксониевых катионов с образованием рацемической смеси обоих энантиомеров 3-МХПД. Ионы алкилоксония с гидроксильной группой во вторичном положении диссоциируют с образованием воды и карбокатиона, который реагирует с хлоридом с образованием 2-МХПД.

Образование 3-МХПД и 2-МХПД из глицерина и ацилглицеринов увеличивается с увеличением концентрации соли и достигает максимума при содержании воды около 15%, причем из триацилглицеринов образуется больше, чем из одного глицерина. В отсутствие добавленной воды не

происходит предварительного гидролиза ацильной группы, и 3-МХПД образуется путем прямого замещения гидроксильной группы глицерина ионом хлорида.

4. Исследование образования свободных и этерифицированных МХПД и глицидиловых эфиров при переработке пищевых продуктов

При производстве НVP путем гидролиза соляной кислотой образуются значительные количества свободных 3- и 2-МСПД; однако теперь были включены шаги, которые уменьшают их образование и снижают их уровни ниже пределов, установленных в некоторых странах законодательством. В ЕС максимальный уровень 20 мкг/кг 3-МХПД был установлен для жидкого НVP и соевого соуса из расчета содержания сухого вещества 40%. Меры по снижению включают снижение температуры гидролиза и разложение МСПД путем щелочного гидролиза [28]. Соевый соус, приготовленный путем ферментативного гидролиза, не содержит обнаруживаемых свободных или этерифицированных 3- или 2-МХПД.

Уровень 3-МХПД в рыбе (лосось и сельдь) увеличивается с увеличением времени копчения и концентрации соли. В долгосрочной перспективе хранящиеся образцы, такие как рыбные консервы, 3-МХПД могут высвободиться из своих эфиров под действием липазы [29]. В модельных системах подогрева пищевых продуктов, содержащих воду, хлорид натрия и прекурсоры глицерина или липидов, производство 3-МХПД увеличивается с повышением температуры выше 160°C и при концентрации NaCl до 10% с прекурсорами ацилглицерина, но при концентрации NaCl около 5% с глицерином. Оптимальное содержание воды составляет 15–20% для 3-МХПД, но выше, чем для 2-МХПД. Глицерин был лучшим предшественником 3-МХПД по массе, а моноацилглицерин был значительно лучшим предшественником, чем ДАГ или триацилглицерин. 3-МХПД образуется в злаках (ячмене) при их обжаривании при производстве солода при

температуре выше 170°C. 3-МХПД экстрагируется из солода во время пивоварения, но из-за разбавления не обнаруживается в большинстве сортов пива. Кофейные зерна имеют такие же концентрации жира и хлоридов, что и ячмень, но неожиданно не образуют 3-МХПД при нагревании в условиях, аналогичных солоду.

Хлебобулочные изделия являются основным источником 3- и 2-МХПД, и образование этих загрязнителей в модельных хлебопекарных системах было довольно подробно изучено в модельных системах. Свободный глицерин, образующийся под действием ферментов дрожжей, является основным предшественником, а реакции образования 3- и 2-МХПД следуют кинетике нулевого порядка. Уровни образующихся 3-МХПД и 2-МХПД экспоненциально увеличиваются с повышением температуры до максимальной (около 220°C), используемой при выпечке. Низкая (от 1% до 15%) влажность способствует производству 3- и 2-МХПД, при этом уровень 2-МХПД обычно составляет 20% от уровня 3-МХПД. Соотношение 3-МХПД к 2-МХПД связано с содержанием воды из-за образования или разложения.

Было показано, что домашние кулинарные процедуры повышают уровень 3-МХПД в ограниченном числе исследованных продуктов. Эффект особенно заметен при поджаривании хлеба. Повышение уровня содержания 3-МХПД в хлебе больше в черном и цельнозерновом видах. Было показано, что домашнее приготовление на гриле может повысить уровень 3-МХПД в сырах, а приготовление в микроволновой печи приводит к меньшему увеличению. Жарка или приготовление на гриле мяса в виде гамбургеров из говядины приводит к низким уровням 3-МХПД, а значительное увеличение 3-МХПД может происходить при жарке жидкого теста, в зависимости от состава ингредиентов. Также было показано, что некоторые предварительно приготовленные или вяленые мясные продукты содержат низкие уровни 3-МХПД (обычно <0,05 мкг/кг) перед приготовлением в лабораторных условиях, имитирующих домашнее приготовление пищи, с самыми высокими

уровнями в салями. Образование 2-МХПД не было предметом подобных исследований 3-МХПД был обнаружен как продукт сжигания древесины [30].

Было высказано предположение, что образование дыма связано с расщеплением сахаридов с образованием таких соединений, как 3-гидроксиацетон, который, как известно, образует 3-МХПД при реакции с соляной кислотой. 3-МХПД может образовываться в небольших количествах из определенных углеводов, из подсластителя сукралозы [31] и различными путями из эпихлоргидрина, используемого при приготовлении смол для покрытия бумаги, которые могут контактировать с пищей.

Образование 2-МХПД и эимерный состав 3-МХПД, образованного из указанных выше источников, не изучались.

Эфиры 3- и 2-МХПД образуются на стадии дезодорации при рафинации пищевого масла либо из неполных ацилглицеролов или из триацилглицерина.

Неполные ацилглицерины образуют сложные эфиры жирных кислот МХПД легче, чем триацилглицерины. Количество сложных эфиров жирных кислот 3- и 2-МХПД, образующихся в масле, четко не коррелирует с уровнем неполных эфиров жирных кислот ацилглицеролов. Содержание ДАГ в маслах мякоти свежих фруктов, таких как оливковое и пальмовое, обычно низкое (1–3%), но в масле из плодов низкого качества, а также в маслах, хранящихся и транспортируемых, количество ДАГ, особенно 1,3-ДАГ, увеличивается. Там, где содержание ДАГ превышает 3–4%, наблюдается экспоненциальное увеличение образования ГЭ во время дезодорации [32]. Частичное содержание ацилглицерина в маслах семян обычно ниже. Частичные ацилглицеролы также образуются под действием тепла и пара во время кулинарных операций, таких как жарка.

Ацилглицеролы реагируют с хлором, высвобождаемым из органических соединений, присутствующих в нефти естественным образом, уровень которого может повышаться за счет поглощения хлорида из неорганических удобрений, добавляемых в почву [33]. Хлор высвобождается при высоких температурах, особенно во время дезодорации, образуя сложные эфиры

жирных кислот МХПД и другие соединения из реагентов, которые могут конкурировать за доступный хлор.

Количество доступного хлора является ограничивающим фактором образования эфиров жирных кислот МСРД при рафинировании пищевых масел. Источник хлора включает ряд органических и неорганических соединений, не был охарактеризован. Те, что имеют более высокую полярность, образуют основной источник хлоридов либо из-за их большего содержания, либо из-за более высокой реакционной способности [34].

Глицидиловые эфиры образуются в основном из ДАГ при нагревании растительных масел до температуры выше 200°C, например на стадиях дезодорации химической или физической очистки и, следовательно, представляют собой особую проблему для пальмового масла, которое может иметь высокое (4–12%) содержание ДАГ. Скорость и уровень образования связаны с наличием прекурсоров, временем дезодорации и температурой и не зависят от образования жирных кислот МСРД. сложные эфиры. ГМ также может образовываться в результате дегидратации моноацилглицерина, но, поскольку уровни моноацилглицерина по своей природе низкие и еще больше снижаются во время дезодорации, они не вносят существенного вклада в загрязнение ГМ [35]. Механизм образования из DAG, вероятно, протекает через ион ацилоксония или внутримолекулярную реакцию SN2.

Нет никаких доказательств значительного изменения уровней эфиров жирных кислот МСРД или GE во время приготовления незерновых продуктов (сыры, салями, кулинарные масла и продукты из картофеля). Не наблюдалось образования или потери эфиров МХПД жирных кислот в условиях, имитирующих выпечку печенья, но в тесте, содержащем коммерческую липазу, свободные изомеры 3- и 2-МХПД легко высвобождались из добавленных изотопно-меченых эфиров жирных кислот 3-МХПД.

Заключение

Глицидиловые эфиры жирных кислот – один из самых мощных промышленных канцерогенов. Глицидиловые эфиры формируются в процессе высокотемпературной обработки (выше 230оС) растительных масел и жиров. При попадании в пищеварительный тракт глицидиловые эфиры расщепляются до свободного глицидола, который содержится во всех рафинированных растительных маслах. В техническом пальмовом масле, который ввозится в Россию в мегаколичествах и используется в пищевых продуктах наряду с пищевым пальмовым маслом, содержится критически опасный уровень глицидиловых эфиров. Поэтому перспективными являются тест-методы для предварительной полуколичественной или количественной оценки присутствия химического компонента в образце, а также для проведения предварительного анализа пальмового масла. В настоящее время большинство методов, разработанных для количественного определения глицидиловых эфиров в пальмовом масле, являются различными вариантами высокоэффективной жидкостной и газовой хроматографии. Основная причина этого - высокая селективность, достигнутая в ходе разделения ВЭЖХ. Это позволяет проводить анализ достаточно сложной матрицы растительных масел.

Список использованных источников

- 1 Субботина М.А. Факторы, определяющие биологическую ценность растительных масел и жиров. «Научная электронная библиотека «Кибер Ленинка» //cyberleninka.ru. 04.10.2017.
- 2 Масложировая отрасль РК: Господдержка, развитие и риски <https://strategy2050.kz/ru/news/maslozhirovaya-otrasl-rk-gospodderzhka-razvitiie-riski/> 2019 г. 5 ноябрь.
- 3 Долголюк И.В., Терещук Л.В., Трубникова М.А., Старовойтова К.В. Растительные масла – функциональные продукты питания // Техника и технология пищевых производств. – 2014. – № 2. – С. 35–37.
- 4 Merrill L.I., Pike O.A., Ogden L.V., Dunn M.L. Oxidative stability of conventional and high-oleic vegetable oils with added antioxidants // Journal of the American Oil Chemists' Society. – 2008. – №85. –P.771–776.
- 5 Долголюк И.В., Терещук Л.В., Трубникова М.А., Старовойтова К.В. Растительные Масла – Функциональные Продукты Питания // Техника и технология пищевых производств. –2014. № 2. – С.35-37
- 6 <https://www.stat.gov.kz/official/industry/151/statistic/5>
- 7 <https://www.energyprom.kz/ru/a/monitoring/kazahstan-narastil-eksport-rastitelnogo-masla-pochti-vdvoe> Казахстан нарастил экспорт растительного масла почти вдвое 03 ноябрь 2022.
- 8 F. Pudel, P. Benecke, P. Fehling, A. Freudenstein, B. Matthäus and A. Schwaf, Eur. J. Lipid Sci. Technol., 2011, 113, 368–373.
- 9 R. D. O. Brien, Oils and fats: Formulating and Processing for Applications, CRC Press, Boca Raton, 2008.
- 10 M. Kellens and W. De Greyt, in Introduction to Fats and Oil Technology, ed. P. J. O'Brien, R. D. Farr, W. E. Wan, AOCS Press, Champaign, 2nd edn, 2000, ch. 13, pp. 235-268.
- 11 C. Vaisali, S. Charanya, P. D. Belur and I. Regupathi, Int. J. Food Sci. Technol., 2014, 50, 13–23.

12 K. A. Sampaio, J. V. Ayala, V. Van Hoed, S. Monteiro, R. Ceriani, R. Verhé and A. J. A. Meirelles, *J. Food Sci.*, 2017, 82, 1842–1850.

13 R. Ceriani and A. J. A. Meirelles, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2004, 81, 305–312.

14 K. Franke, U. Strijowski, G. Fleck and F. Pudel, *LWT - Food Sci. Technol.*, 2009, 42, 1751–1754.

15 B. D. Craft and F. Destailats, in *Processing Contaminants in Edible Oils*, ed. S. MacMahon, Elsevier, Urbana, 1st edn, ch. 1, 2014, pp. 7–21.