

Окислительная и гидролитическая порча жирового сырья для молокосодержащих продуктов в процессе хранения

Ксения Викторовна Старовойтова¹, канд. техн. наук, доцент
Любовь Васильевна Терещук¹, д-р техн. наук, профессор
Марина Геннадьевна Курбанова¹, д-р техн. наук, заведующая кафедрой
E-mail: kurbanova-mg@mail.ru

Татьяна Васильевна Филимонова², директор по качеству
¹Кемеровский государственный университет, Кемерово
²Барнаулский молочный комбинат, Барнаул

В работе исследованы процессы гидролиза и окисления, происходящие в молокосодержащих продуктах в процессе хранения, с целью подбора антиоксидантных добавок. Объекты исследования - два заменителя молочного жира с разным композиционным составом, пальмовое и подсолнечное высокоолеиновое масло. Образцы хранили в течение 14 суток в открытой таре при температуре $32 \pm 1^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха 75 %. Интенсивность процессов гидролиза и окисления оценивали по кислотному числу и перекисному числу. Самыми стойкими оказались образец пальмового масла, содержащий 46,91 % насыщенной пальмитиновой кислоты, и образец заменителя молочного жира (ЗМЖ1) с содержанием 37,61 % пальмитиновой и 34,96 % олеиновой кислоты. Скорость гидролиза и окисления второго образца заменителя молочного жира (ЗМЖ2) выше, чем у пальмового масла и ЗМЖ1, что можно объяснить присутствием в жирнокислотном составе значимого количества (29,31 %) полиненасыщенной линолевой кислоты. Внесение лецитина E322 (i) в дозировке 0,4 % способствовало торможению гидролитических и окислительных процессов в системах с различной степенью насыщенности жирных кислот. Так, в ЗМЖ1 без добавления лецитина на четырнадцатый день хранения кислотное число возросло с 0,1 до 2,2 мг КОН/г, а в системе с добавлением лецитина рост данного показателя остановился на значении 1,4 мг КОН/г. Аналогичных результатов удалось достичь в снижении скорости роста перекисного числа: на четырнадцатый день хранения ЗМЖ1 перекисное число возросло с 1 ммоль активного кислорода/кг до 5,7 ммоль активного кислорода/кг, в то время как в системах без добавления лецитина данный показатель возрос до 7,2 ммоль активного кислорода/кг. Проведенное исследование позволило сделать вывод о целесообразности внесения в композиционные жировые основы молокосодержащих продуктов лецитина в качестве антиоксидантно-эмульгирующей добавки, обеспечивающей, с одной стороны, качественное диспергирование водной и жировой фазы, с другой стороны способствующей торможению окислительных и гидролитических процессов.

Ключевые слова: окисление, гидролиз, антиоксиданты, лецитин, молокосодержащие продукты, кислотное число, перекисное число, заменитель молочного жира

Молокосодержащие продукты должны соответствовать требованиям по нормируемым органолептическим и физико-химическим показателям, а также иметь высокую стойкость к окислительным и гидролитическим процессам при хранении [1, 2].

При подборе твердых и жидких жировых компонентов липидной составляющей молокосодержащих продуктов важно учитывать следующие показатели: – содержание твердых триглицеридов в жировом сырье и его твердость как показатели, обуславливающие структуру и консистенцию продукта; – температуру плавления жирового компонента, поскольку организмом человека лучше усваиваются жиры, имеющие температуру плавления ниже температуры тела;

– состав и соотношение в сырье жирных кислот, определяющих биологическую ценность продукта.

Перечисленные показатели обуславливают формирование оптимальной структуры готового продукта и обеспечивают требуемые функциональные характеристики [3].

При хранении жиров, масел и их композиций, в том числе готовых заменителей молочного жира, происходит ряд химических превращений, к которым относится гидролиз, окисление, а также распад продуктов окислительной порчи. Все эти процессы способствуют накоплению различных групп нежелательных веществ (оксикислот, перекисей, гидроперекисей, карбо-

нильных соединений, спиртов и т. д.), придающих сырью характерный привкус и запах [4, 5].

Так, под действием влаги или ферментов, триглицеридная часть жирового сырья расщепляется с выделением свободных жирных кислот, содержание которых контролируется показателем «кислотное число». Данный показатель характеризует качество жиров и масел и относится к показателям окислительной порчи, регламентируемым нормативной документацией. Для свежеработанных жиров и масел, прошедших стадии очистки, этот показатель не должен превышать 0,5 мг КОН/г [6].

Свободные жирные кислоты, являясь более реакционноспособными, по сравнению с жирными кислотами, связанными в триглицериды, быстро вступают во взаимодействие с кислородом, в результате чего возрастает показатель «перекисное число» и в продукте формируются прогорклые вкус и запах [5].

Окисление жиров на разных стадиях происходит с разной интенсивностью. Для контроля степени окисления липидной фазы продуктов на стадиях выработки и хранения используют методы определения перекисных соединений, являющихся первичными продуктами окисления. Более глубокие стадии окислительной порчи способствуют накоплению кетокислот, гидроксикислот, кетонов, альдегидов и прочих соединений, приводящих к изменению органолептических показателей готового продукта [6].

В связи с этим, в сырье для производства молочкосодержащих продуктов необходимо определять несколько показателей, а не ограничиваться определением только одной группы веществ.

Распад первичных продуктов окисления до вторичных протекает с разной интенсивностью и зависит от жирнокислотного состава масел и жиров, температурного воздействия, присутствия антиоксидантов, являющихся ингибиторами окисления [6].

Предотвращение окисления масел и жиров в нативном и эмульгированном виде является актуальной проблемой при производстве и хранении продуктов питания, в том числе молочкосодержащих [7].

Для обоснованного подбора антиоксидантных добавок, предотвращающих процессы гидролиза и окисления в процессе хранения молочкосодержащих продуктов, целесообразным представляется исследование процессов, происходящих при хранении жирового сырья [8, 9, 10].

В качестве объектов исследования выступали отдельные сырьевые компоненты, предназначенные для внесения в жировую фазу спредов, а также готовые заменители молочного жира, применяемые в производстве молочкосодержащих продуктов. Исследовали жирнокислотный состав двух образцов заменителя молочного жира, изготовленных с использованием подсолнечного и пальмового масла (данные компоненты, входят в перечень допустимого по ГОСТ 31648-2022 сырья). Первый образец можно отнести к пальмитин-олеиновой группе, так как преобладающими жирными кислотами в его составе являются пальмитиновая (37,61 %) и олеиновая (34,96 %). Вторым образцом – линолево-олеиновой группе по содержанию преобладающих кислот (линолевая – 29,31 %, олеиновая – 28,99 %). Изучили динамику процессов окисления и гидролиза данных образцов в условиях ускоренного хранения.

Для сравнения исследовали жирнокислотный состав и динамику процессов гидролиза и окисления отдельных сырьевых компонентов, входящих в состав заменителей молочного жира (образца подсолнечного высокоолеинового масла и образца пальмового масла).

Жирнокислотный состав определяли на газовом хромато-масспектрометре GCMS-QP2010 Ultra / GCMS-QP2010 SE в соответствии с ГОСТ 30418-96 «Масла растительные. Метод определения жирнокислотного состава».

Перекисное число определяли по ГОСТ Р 51487-99 «Масла растительные и жиры животные. Метод определения перекисного числа». Кислотное число определяли по ГОСТ 31933-2012 «Масла растительные. Методы определения кислотного числа».

Установлено, что исследуемые образцы заменителей молочного жира отличаются по жирнокислотному составу (см. табл.).

Образцы жирового сырья хранили в условиях ускоренного хранения при температуре 32 ± 1 °C в открытой таре, при относительной влажности

Таблица

Жирнокислотный состав исследуемого жирового сырья

Наименование жирных кислот	Содержание жирных кислот, %			
	Подсолнечное масло	Пальмовое масло	Пальмитин-олеиновый образец	Линолево-линоленовый образец
каприловая C8:0	-	-	0,20	0,40
каприновая C10:0	-	-	0,15	0,27
лауриновая C12:0	-	0,34	2,18	5,01
миристиновая C14:0	-	1,21	1,90	1,78
пальмитиновая C16:0	5,80	46,91	37,61	26,71
стеариновая C18:0	6,22	3,44	3,24	4,88
арахиновая C20:0	0,19	-	0,42	0,20
бегеновая C22:0	0,54	-	0	0,43
пальмитолеиновая C16:1	0,51	-	-	-
олеиновая C18:1	72,12	38,87	34,96	28,99
линолевая C18:2	14,28	9,23	8,96	29,31
линоленовая C18:3	0,34	-	0,64	2,02

воздуха 75 % в течение 14 суток. Интенсивность процессов гидролиза и окисления оценивали по показателям окислительной порчи (кислотному числу и перекисному числу) [11, 12].

Динамика процесса ускоренного гидролиза и окисления образцов отражена на графиках (рис. 1 и 2)

Жидкие и твердые растительные масла и их композиционные составы по-разному подвержены гидролитическому и окислительному распаду [7]. Из представленных данных видно, что процессы окисления и гидролиза жирового сырья происходит с разной интенсивностью, при этом самыми стойкими оказались образцы пальмового масла, отличающегося повышенным содержанием насыщенной пальмитиновой кислоты (46,91 %) и пальмитин-олеиновый образец заменителя молочного жира, содержащий 37,61 % пальмитиновой и 34,96 %

олеиновой кислоты. Скорость гидролиза и окисления линолево-линоленового образца заменителя молочного жира оказалась выше, чем у пальмового масла и пальмитин-олеинового образца, что можно объяснить присутствием в жирнокислотном составе значимого количества (29,31 %) полиненасыщенной линолевой кислоты.

На следующем этапе было изучено влияние антиоксидантно-эмульгирующих технологических добавок на интенсивность окислительных и гидролитических процессов при хранении жирового сырья для молокосодержащих продуктов. Следует отметить, что в молочном жире содержание фосфолипидов, которые выполняют функцию эмульгатора и являются антиоксидантами, составляет, в среднем, 400 мг/100 г. При создании модельных жировых композиций вносили в состав обезжиренный лецитин E322 (i) в виде

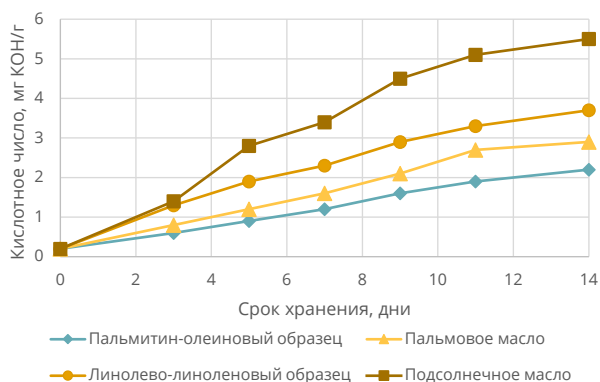


Рисунок 1. График изменения кислотного числа образцов жирового сырья в условиях ускоренного хранения

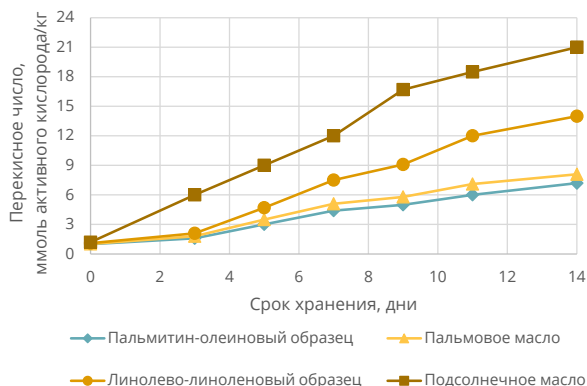


Рисунок 2. График изменения перекисного числа образцов жирового сырья в условиях ускоренного хранения

гранул. Эмульгатор в дозировке 0,4 % растворяли в 5 частях масла при температуре 72 °С до получения однородного прозрачного раствора.

В полученных жировых системах с лецитином исследовали окислительную и гидролитическую стабильность. Для этого, образцы жирового сырья хранили в условиях ускоренного хранения (рис. 3 и 4)

Графические зависимости изменения показателей окислительной порчи (кислотного и перекисного чисел) свидетельствуют о том, что внесение лецитина способствует торможению гидролитических и окислительных процессов в системах с различной степенью насыщенности жирных кислот. Так, в ЗМЖ1 без добавления лецитина на четырнадцатый день хранения кислотное число возросло с 0,1 до 2,2 мг КОН/г, в то время как в системе с добавлением лецитина рост данного показателя остановился на значении 1,4 мг КОН/г. Аналогичных результатов удалось достичь в снижении скорости роста перекисного числа: на четырнадцатый день хранения ЗМЖ1 перекисное число возросло с 1 ммоль активного кислорода/кг до 5,7 ммоль активного кислорода/кг, в то время как в системах без добавления лецитина данный показатель возрос до 7,2 ммоль активного кислорода/кг.

Проведенное исследование позволяет сделать вывод о целесообразности внесения в композиционные жировые основы молоко-содержащих продуктов лецитина в качестве

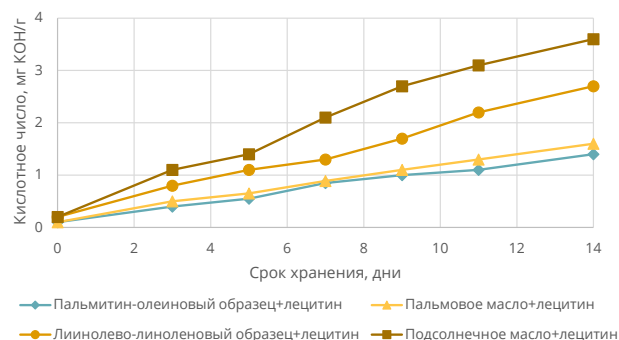


Рисунок 3. Изменение кислотного числа образцов с добавлением лецитина в условиях ускоренного хранения

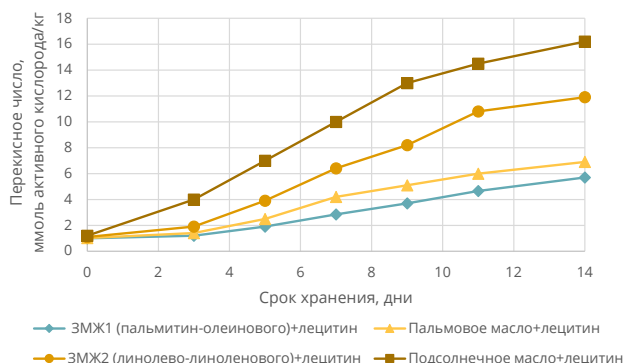


Рисунок 4. Изменение перекисного числа образцов с добавлением лецитина в условиях ускоренного хранения

антиоксидантно-эмулирующей добавки, обеспечивающей, с одной стороны, качественное диспергирование водной и жировой фазы, с другой стороны – способствующей торможению окислительных и гидролитических процессов. ■

Oxidative and Hydrolytic Spoilage of Fatty Raw Materials in Dairy Products

Starovoitova K. V.¹, Tereshchuk L. V.¹, Kurbanova M. G.¹, Filimonova T. V.²

¹Kemerovo State University, Kemerovo

²Barnaul Dairy Factory, Barnaul

Antioxidant additives can affect the processes of hydrolysis and oxidation in dairy products during storage. This study featured palm oil, sunflower high-oleic oil, and two milk fat substitutes with different compositions. The samples were stored in an open container at 32 ± 1°C and a relative humidity of 75% for 14 days. The intensity of hydrolysis and oxidation was assessed by their acid number and peroxide number. The palm oil sample with 46.91% saturated palmitic acid and Milk Fat Substitute 1 with 37.61% palmitic and 34.96% oleic acid proved to be the most stable mixes. Milk Fat Substitute 2 was rich in polyunsaturated linoleic acid (29.31%) and demonstrated faster hydrolysis and oxidation rates than the palm oil sample and Milk Fat Substitute 1. Lecithin E322 (0.4%) inhibited hydrolytic and oxidative processes. In Milk Fat Substitute 1 without lecithin, the acid number increased from 0.1 to 2.2 mg KOH/g on storage day 14. In Milk Fat Substitute 1 with lecithin, this indicator stopped growing at 1.4 mg KOH/g. Experiments in reducing the growth rate of the peroxide number gave similar results. In Milk Fat Substitute 1, the peroxide number rose from 1 to 5.7 mmol of active oxygen/kg. In the sample without lecithin, it reached 7.2 mmol active oxygen/kg. Lecithin proved to be an effective antioxidant-emulsating additive to composite fat bases in dairy products. On the one hand, it provided high-quality dispersion of water and fat. On the other hand, it was able to inhibit oxidation and hydrolysis.

Keywords: oxidation, hydrolysis, antioxidants, lecithin, dairy products, acid value, peroxide value, milk fat substitute

Список литературы

1. Павлова, И. В. Вопросы технического регулирования в области производства заменителей молочного жира и молоко-содержащих

продуктов / И. В. Павлова, Н. В. Долганова, М. Б. Коблицкая // Молочная промышленность. 2018. № 11. С. 48–49.

2. **Орлова, Е. А.** Качество и стабильность плавящихся сыров и молокопродуктов при хранении / Е. А. Орлова, А. В. Дунаев, В. В. Калабушкин // Переработка молока. 2018. № 12 (230). С. 48–52.
3. **Терещук, Л. В.** Моделирование жировой композиции для молокопродуктов / Л. В. Терещук, К. В. Старовойтова, М. А. Тарлюк // Молочная промышленность. 2021. № 9. С. 43–44. DOI: <https://doi.org/10.31515/1019-8946-2021-09-43-44>
4. **Медведев, Д. А.** Химические процессы, лежащие в основе порчи масложировой продукции / Д. А. Медведев, О. И. Лазовская, В. Н. Леонтьев // Масла и жиры. 2018. № 11–12. С. 30–32.
5. **Иванова, Н. В.** Оценка критериев окисленности спредов в процессе хранения / Н. В. Иванова, Е. В. Топникова, Е. Н. Пирогова // Переработка молока. 2019. № 9 (239). С. 32–37. DOI: <https://doi.org/10.33465/2222-5455-2019-9-32-36>
6. **Жижин, Н. А.** Исследование корреляции жирнокислотного состава и триглицеридного профиля с процессом протекания окислительной порчи молочного жира / Н. А. Жижин // Известия Тимирязевской сельскохозяйственной академии. 2021. № 4. С. 108–116. DOI: <https://doi.org/10.26897/0021-342X-2021-4-108-116>
7. **Творогова, А. А.** Влияние эмульгаторов на окислительную стабильность жировой фазы в мороженом пломбир при хранении / А. А. Творогова, Т. В. Шобанова, И. А. Гурский // Хранение и переработка сельхозсырья. 2021. № 1. С. 73–81. DOI: <https://doi.org/10.36107/spfr.2021.189>
8. **Нечаев, А. П.** Пути повышения стойкости низкожирных спредов к окислению с использованием природных антиоксидантов в мицеллированной форме / А. П. Нечаев [и др.] // Пищевая промышленность. 2018. № 3. С. 11–14.
9. **Илларионова, Е. Е.** Влияние дигидрокверцетина на устойчивость молочного жира к окислению / Е. Е. Илларионова [и др.] // Молочная промышленность. 2018. № 2. С. 67–68.
10. **Аверьянова, Е. В.** Исследование антиоксидантных свойств тритерпеноидов в составе жиросодержащих продуктов / Е. В. Аверьянова, М. Н. Школьникова, О. В. Чугунова // Техника и технология пищевых производств. 2022. Т. 52. № 2. С. 233–243. DOI: <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2022-2-2358>
11. **Макарова, Н. В.** Исследование окислительной стабильности сливочного масла / Н. В. Макарова, М. С. Воронина // Сыроделие и маслоделие. 2019. № 5. С. 48–51.
12. **Юрова, Е. А.** Разработка ускоренных методов определения срока годности продуктов функциональной направленности / Е. А. Юрова, С. А. Фильчакова // Молочная промышленность. 2021. № 7. С. 33–36. DOI: <https://doi.org/10.31515/1019-8946-2021-07-33-36>