

УДК 664.3

DOI: 10.15587/2706-5448.2020.218645

АНАЛІЗ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕТИЛСТЕАРАТА, ЯК НОВОЇ АЛЬТЕРНАТИВИ КАКАО-МАСЛА

Гаврюшенко К. О., Гладкий Ф. Ф.

Об'єктом дослідження є продукт модифікування жирів, зокрема похідних жирних кислот і одноатомних спиртів, а саме етилстеарат. Однією із найбільших проблем кондитерської галузі є використання модифікованих жирів, які неповною мірою відповідають вимогам безпеки щодо харчових продуктів. Існуючі модифіковані жири, що використовують в кондитерському виробництві, переважно містять насичені жирні кислоти з числом атомів вуглецю 16 і менше, які визначені Всесвітньою організацією охорони здоров'я (ВООЗ) як шкідливі для організму людини. Без наявності значної кількості транс ізомерів жирних кислот складно отримати недорогі модифіковані жири, що мають високу твердість за низької температури плавлення. Зменшення транс ізомерів жирних кислот в модифікованих жирах є загальносвітовою проблемою. До того ж наявність у складі жирів триатомного спирту гліцерину може сприяти утворенню ефірів гліцидолу. В свою чергу складні ефіри гліцидолу, як відомо, сприяють розвитку онкологічних хвороб. Одержання триацилгліцеринів, у складі яких серед насичених жирних кислот є тільки стеаринова, практично неможливо. Це є суттєвою перешкодою для формування раціонального жирнокислотного складу щодо вмісту насичених кислот.

Пропонується вирішити визначені проблеми шляхом нової технології модифікування жирів, а саме заміною у складі жирів – ацилгліцеринів алкільної групи. Як альтернатива какао-масла в кондитерських виробках, за авторськими даними, може слугувати етиловий ефір стеаринової кислоти. Комплексом досліджень визначено, що етилстеарат за своїми фізико-хімічними властивостями, а саме: температура плавлення, масова частка твердих ефірів та розчинність в ацилгліцерилах у будь-якому співвідношенні є повноцінною альтернативою какао-масла.

Використання нових модифікованих жирів, зокрема етилстеарату в складі кондитерських виробів, дозволить виключити із раціону харчування насичені жирні кислоти, що за визначенням ВООЗ сприяють підвищенню ліпопротеїнів низької щільності в крові людини.

Ключові слова: олійно-жирова галузь, модифіковані жири, етилові ефіри жирних кислот, стеаринова кислота, кондитерська промисловість.

1. Вступ

Перспективним напрямком олійно-жирової галузі є виробництво модифікованих жирів шляхом зміни складу алкільної групи, тобто перетворення жирних кислот у ефіри одноатомних спиртів, зокрема етилового. Таким способом

легко отримати модифіковані жири з високою твердістю та низькою температурою плавлення без транс-ізомерів, а також вибірково регулювати їх жирнокислотний склад [1]. Повна або часткова заміна жирів на етилові ефіри жирних кислот дозволить створити композиції з вузьким діапазоном температури плавлення, твердості та інших структурно-механічних та фізико-хімічних властивостей, що надзвичайно актуально для кондитерської промисловості.

Складнощі у створенні жирів без транс-ізомерів жирних кислот (ТІЖК) призводять до зниження попиту на маргаринову продукцію з боку галузей-споживачів [2]. В багатьох країнах введено регулювання щодо вмісту ТІЖК в готових продуктах. Наприклад, в Україні на законодавчому рівні цей показник обмежено в спредах (ДСТУ 4445:2005), бутербродних маргаринах (ДСТУ 4465:2005) та мінаринах (ДСТУ 4564:2006) до 8 %. Для інших продуктів регулювання вмісту ТІЖК немає [3]. Виробництво маргарину частково забезпечується модифікованими жирами з мінімальною кількістю транс-ізомерів (2 г на 100 г продукту), але такі технології впроваджено лише на деяких підприємствах (наприклад, Київський маргариновий завод, Україна). Що стосується жирів спеціального призначення, зокрема кондитерських, то їх виробництво забезпечується, в переважній більшості, за рахунок переробки пальмової та пальмоядрової олій (це такі підприємства, як «КАПРО ОЙЛ», «Щедро», «Дельта Вілмар Україна»). Вимоги до таких жирів регламентуються стандартом ДСТУ 4335: 2004.

До кондитерських жирів відносяться також еквіваленти, поліпшувачі, замітники та сурогати какао-масла, вимоги до яких наведені в стандарті ДСТУ 5005:2014. Такі альтернативні жири відрізняються між собою за технологіями виробництва та сировиною, з якої їх одержують. Фракціонування в поєднанні з традиційними способами модифікування олій та жирів такими, як гідрогенізація та переетерифікація є основною технологією одержання альтернативних какао-маслу жирів. Хімічний склад темперованих та нетемперованих жирів альтернативних какао-маслу дещо відрізняється. Перші повністю відтворюють ацилгліцериновий склад натурального какао-масла та мають не більше 2 % ТІЖК. Для їх виготовлення використовують тропічні олії (ши, сел, манго, ілліпе, пальмову та інші). Другі поділяють на 2 типи: лауринові та нелауринові. Модифіковані жири лауринового типу отримують з пальмоядрової та кокосової олій, що мають високий вміст лауринової кислоти. Виробництво жирів нелауринового типу полягає в переробці олій багатих на пальмітинову, стеаринову та олеїнову жирні кислоти (соєва, бавовняна, пальмова, соняшникова, ілліпе, кокумова, ши та ін.). Такі олії піддають процесам гідрогенізації та/або фракціонування, в результаті чого в їхньому складі з'являються 1-пальміто-2,3-діелаїдиноілгліцерин та 1-пальміто-2-елаїдин-3-стеароілгліцерин [4].

У виробництві шоколаду як жирову основу використовують лише натуральне масло-какао, а у виготовленні шоколадних виробів, крім масла-какао або замість нього – жири, альтернативні йому (еквіваленти, замітники).

Висока ціна натурального масла-какао та постійне збільшення асортименту шоколадних виробів спонукають до розвитку виробництва жирів

альтернативних какао-маслу. Такі жири характеризуються високою твердістю та низькою температурою плавлення, що складно відтворити без використання гідрогенізованих жирів та тропічних олій.

Використання етилстеарату в складі кондитерських виробів дозволить виключити із раціону транс ізомери жирних кислот, а також насичені кислоти ряду С16 і менше. Такі жирні кислоти за визначенням Всесвітньої організації охорони здоров'я (ВООЗ) шкідливі для організму людини та сприяють розвитку хвороб серця. Отже, актуальність досліджень підтверджується необхідністю удосконалення технології виробництва харчових продуктів щодо безпеки їх споживання людиною. Таким чином, *об'єктом дослідження* є продукт модифікування жирів, зокрема похідних жирних кислот і одноатомних спиртів, а саме етилстеарат. *А мета роботи* полягає в аналізі фізико-хімічних властивостей етилстеарату в контексті пропозиції щодо включення етилстеарату до ДСТУ 5005 як нової альтернативи какао-масла.

2. Методика проведення дослідження

Відомо, що існуючі на сьогоднішній день технології не дозволяють створити альтернативи какао-масла, без використання гідрогенізованих жирів і тропічних олій. Модифіковані шляхом гідрогенізації жири містять ТГЖК, споживання яких для людини за рекомендаціями ВООЗ має бути знижено до мінімуму (не більше 1 % від добової калорійності раціону). Про це свідчить введення обмежень на їх вміст в продуктах харчування, як зазначалось вище. Тропічні олії та продукти їх переробки, що масово покривають потреби в твердих низькоплавких жирах, мають не меншу, ніж гідрогенізовані жири, загрозу для здоров'я людини.

По-перше, високий вміст насичених жирних кислот, переважно пальмітинової, міристинової та лауринової, які за даними ВООЗ впливають на підвищення ліпопротеїнів низької щільності (ЛПНЩ) в плазмі крові людини, а тому призводять до розвитку серцево-судинних захворювань (ССЗ). Жирнокислотний склад тропічних олій, що масово перероблюють та споживають, наведено в табл. 1 [3].

Таблиця 1

Жирнокислотний склад тропічних олій

Назва олії	Масова частка насичених жирних кислот, %			
	Лауринова С12:0	Міристинова С14:0	Пальмітинова С16:0	Стеаринова С18:0
Пальмова [5]	0,1	1,2–4,5	39,0–46,6	1,3–6,5
Пальмовий олеїн	0,3	1,0	40,5	4,2
Пальмовий стеарин	0,3	1,5	61,1	4,8
Пальмоядрова	47,5	16,0	8,3	2,0
Какао-масло	–	0,08	26,5	34,7
Кокосова	47,0	18,5	8,8	3,0

Проте насичені жирні кислоти повинні бути в раціоні людини в кількості 10 % від добової калорійності для забезпечення тканин організму енергією (β -окиснення). Саме при окисненні насичених жирних кислот організм отримує більше половини потрібної йому енергії. Таку роль, без шкоди для організму, може виконувати (лише) стеаринова кислота, яка за даними ВООЗ, не впливає на підвищення ліпопротеїнів низької щільності в плазмі крові людини [6].

По-друге, наявність складних ефірів 3-монохлорпропан-1,2-діолу (Е3-МХПД) та складних ефірів гліцидолу (ЕГ) в рафінованих оліях та продуктах їх переробки. Високий їх вміст було знайдено в рафінованій пальмовій олії [7, 8]. ЕГ є потенційними канцерогенами внаслідок того, що вони легко гідролізуються в шлунково-кишковому тракті, і як було встановлено, індукують пухлини в різних тканинах щурів. Крім того, гліцидол визнаний Міжнародним комітетом як «можливий канцероген людини» (група 2А) [7]. Згідно з Регламентом комісії ЄС 2020/1322 вміст ЕГ, для харчових жирів, що розміщуються на ринку для кінцевого споживача або для використання в якості інгредієнта харчових продуктів, не повинен перевищувати максимально допустимого рівня 1000 мкг/кг, а для Е3-МХПД – 1250 мкг/кг [9]. В Україні рівень 3-МХПД в харчових продуктах регулюється регламентом згідно з [10] та встановлений не більше 20 мкг/кг. Доведено, що механізм виникнення складних ефірів 3-МХПД пов'язаний з дією на триацилгліцерини соляної кислоти, що утворилась у результаті термічного розкладання хлорорганічних сполук, а попередниками утворення складних ефірів гліцидолу в жирах, при нагріванні вище 180 °С, є моно- та діацилгліцерини. Тому з встановленням нормативів на вміст гліцидолу та 3-МХПД в продуктах харчування та механізмів їх утворення, формуються шляхи уникнення їхньої появи під час різних технологічних процесів, зокрема рафінації, та в період вирощування олійних культур [11].

З огляду на вищезазначену інформацію, можна припустити, що жирні кислоти в своїй нативній формі, триацилгліцеринів, є незручними як з фізіологічної, так і з технологічної сторони. Зростання вимог до якості харчових продуктів та олійно-жирової сировини зумовлюють ускладнення технологій їх виготовлення та переробки, а відтак і зростає ціна кінцевого продукту. Пропонуємо нетрадиційний підхід до вирішення проблем вмісту ТІЖК, ЕГ та ефірів 3-МХПД, за якого поява цих речовин в модифікованих жирах зникає, а технологія модифікування є простою. Такий підхід полягає в перетворенні триацилгліцеринів в етилові ефіри жирних кислот [1]. Тому етерифікація стеаринової кислоти етиловим спиртом є єдиним способом її перетворення в зручну для вживання людиною форму, тобто це дозволяє вибірково вводити в раціон людини ті жирні кислоти, які максимально корисні, а також виключити появу транс-ізомерів ЖК, ефірів гліцидолу та 3-МХПД в продуктах харчування. Крім цього, етилстеарат є унікальним продуктом для кондитерської промисловості, що підтверджується якісною оцінкою виготовлених на його основі шоколадних виробів. Показано, що при виготовленні шоколадної маси заміна масла-какао на етилстеарат у кількості

33 % (сумарно по відношенню до загальної кількості масла-какао, що міститься в какао-продуктах та додається за рецептурою) не впливає на якість кондитерських виробів за стандартних та відхилених від стандарту умов зберігання, а саме на появу жирового «посивіння» на поверхні виробу [12].

Проведено медико-біологічні дослідження, що підтверджують використання етилстеарату у складі продуктів харчування.

Для досліджень використовували етилстеарат, отриманий шляхом етерифікації стеаринової кислоти (Німеччина) етиловим спиртом (96 %) згідно зі способом описаним в патенті № 143173 [13] та комерційний зразок какао-масла.

Дослідження процесів плавлення та кристалізації етилових ефірів стеаринової кислоти при різних швидкостях нагрівання та охолодження (2 та 10 град/хв) проводили із застосуванням диференціального скануючого калориметра DSC Q-20 TA Instruments (США) згідно з [14].

Температуру плавлення та твердість етилстеарату визначали згідно з ДСТУ 4463.

Вміст твердих ефірів при 20 °С та 35°С визначали методом імпульсного ядерно-магнітного резонансу згідно з ДСТУ ISO 8292.

3. Результати дослідження та обговорення

Результати термічного аналізу (диференційно-скануючої калориметрії) етилстеарату, при різних темпах нагрівання та охолодження, наведені на рис. 1, 2 та в табл. 2, 3. Проведений аналіз калориметричних кривих показав, що етилстеарат кристалізується в стабільній модифікації незалежно від умов кристалізації.

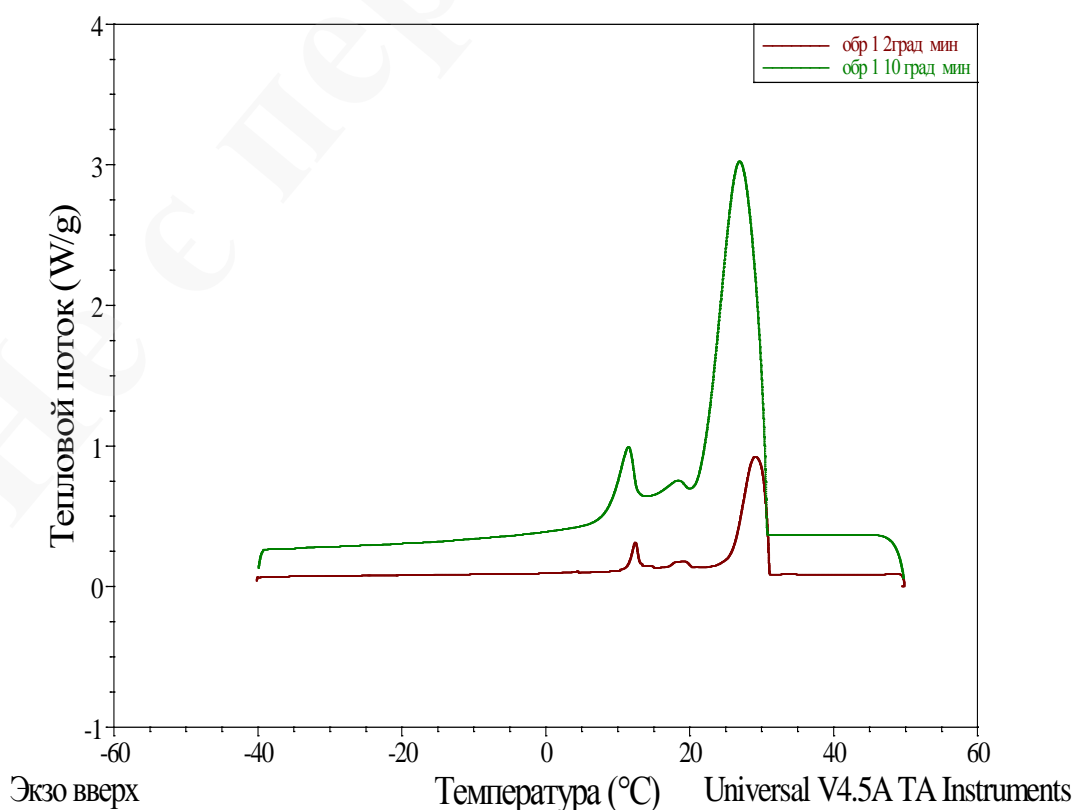


Рис. 1. Калориметрична крива кристалізації етилстеарату

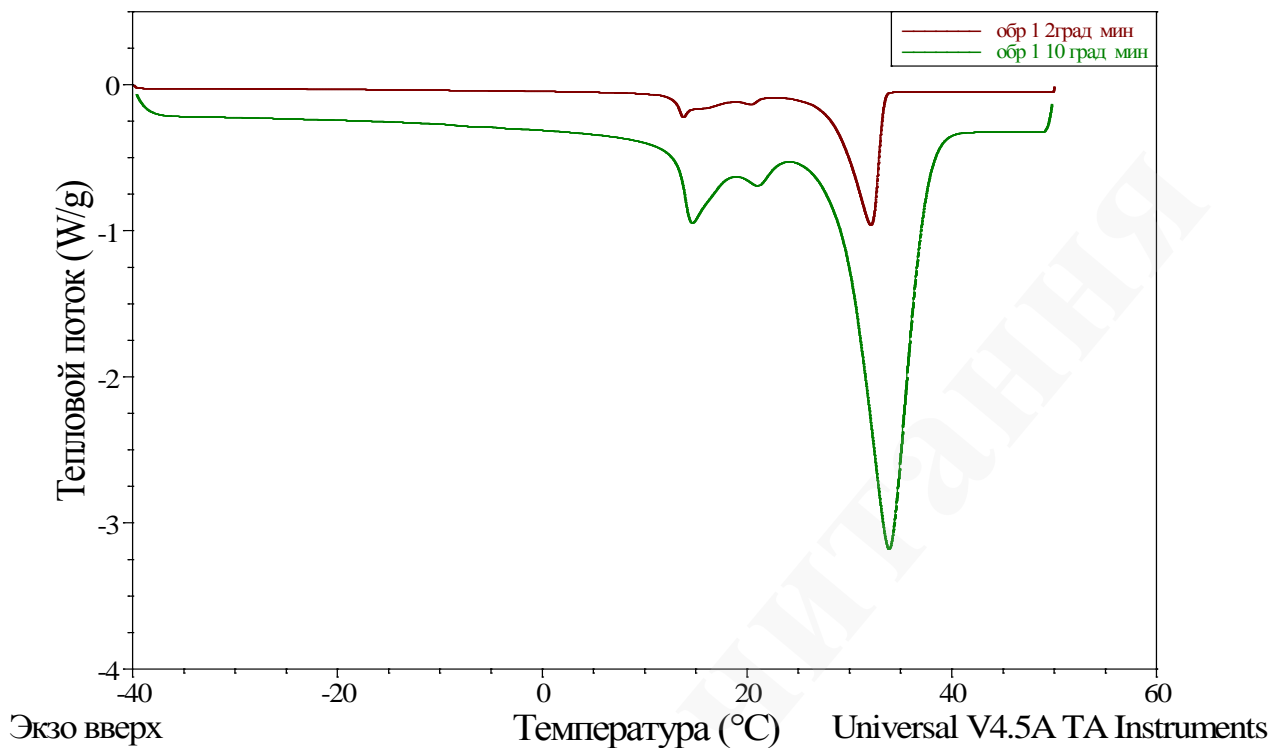


Рис. 2. Калориметрична крива плавлення етилових ефірів

Таблиця 2

Показники процесу плавлення та кристалізації етилових ефірів при швидкості 2 град/хв.

Процес	Старт	Початок	Максимум	Кінець	Площа J/g
	°C	°C	°C	°C	
Плавлення	22,56	28,28	32,09	34,88	89,55
Кристалізація	31,9	31,06	29,1	21,72	89,55

Таблиця 3

Показники процесу плавлення та кристалізації етилових ефірів при швидкості 10 град/хв.

Процес	Старт	Початок	Максимум	Кінець	Площа J/g
	°C	°C	°C	°C	
Плавлення	23,89	29,01	33,84	42,08	86,31
Кристалізація	31,09	30,71	26,98	20,1	86,74

Для складних ефірів гліцерину характерно те, що температура плавлення підвищується від нестабільної модифікації до стабільної. Наприклад, у випадку з тристеаратом різниця температури плавлення між альфа нестабільною та бета стабільною модифікаціями становить 7 °C [15]. Температура плавлення етилових ефірів стеаринової кислоти при швидкому нагріванні (10 град/хв) більше, ніж при повільному (2 град/хв) і різниця складає 1,8 °C, тому можна припустити, що це пов'язано не з утворенням стабільної та нестабільної модифікацій, а з процесом переохолодження.

Для аналізу сумісності етилстеарата з какао-маслом визначено

температуру плавлення вміст твердих ефірів в етилстеараті при 20 °С та 35 °С. Результати досліджень наведені в табл. 4 та на рис. 3.

Таблиця 4

Температури плавлення сумішей какао-масло – етилстеарат

Вміст етилстеарату в маслі-какао, %	Температура плавлення, °С
100	33,4
90	31,6
50	29,5
10	27,6
0	27,0

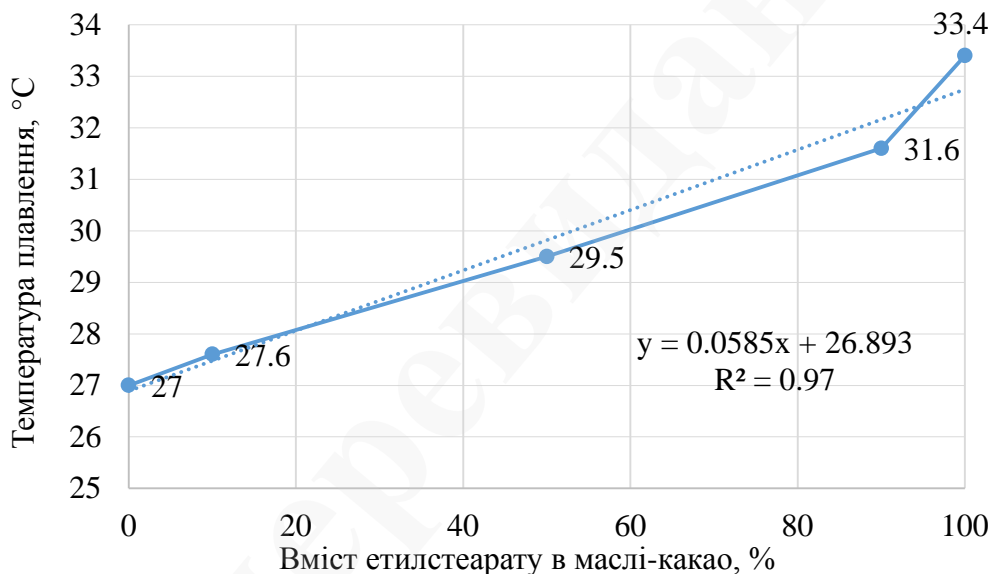


Рис. 3. Графік залежності температури плавлення від вмісту етилових ефірів в маслі какао

Значення температур плавлення (табл. 4, рис. 3) для етилстеарату та його сумішей з какао-маслом свідчать про те, що вони змішуються в будь-якому співвідношенні.

В табл. 5 наведено вміст твердих ефірів в етилстеараті в порівнянні з вмістом твердого жиру в еквіваленті какао-масла «ЭФКО» та какао-маслі при 20 °С та 35 °С.

Таблиця 5

Вміст твердого жиру в досліджуваному продукті

Назва	Вміст твердого жиру при 20 °С, %	Вміст твердого жиру при 35 °С, %
Етилстеарат	94,35	0,26
Еквівалент какао-масла «ЭФКО»	79,4	1,53
Какао-масло	61,68	0

Етилстеарат має температуру плавлення не в інтервалі, а в точці 33,4 °С (з похибкою досліду), тому при температурі від 20 °С до 33,4 °С вміст твердих

ефірів в ньому більше 90 %. Залежить від чистоти стеаринової кислоти та ступеню її перетворення в етилові ефіри.

Ламкість і твердість етилстеарату подібна до какао-масла. Твердість за Камінським етилстеарату становить більше 800 г/см.

Для порівняння основні фізико-хімічні показники натурального какао-масла, його альтернатив та етилстеарату наведено табл. 6, 7.

Таблиця 6

Фізико-хімічні показники альтернатив какао-масла за ДСТУ 5005:2014 та етилстеарату

Назва показника	Альтернативи какао-масла				Етилстеарат
	Еквіваленти	Поліпшувачі	Замінники	Сурогати	
Температура плавлення, °С	не більше ніж 33–36	не більше ніж 36–45	не більше ніж 32–40,5	не більше ніж 32–44 (20–44)*	33,4
Вміст твердих тригліцеридів, %, за температури					
20 °С	Не менше ніж 65	–	72–96	60–98 (18–98)*	94,35
25 °С	Не менше ніж 50	–	55–85	40–95 (2–95)*	–
30 °С	Не менше ніж 32	–	29–60	18–60 (0–60)*	–
35 °С	Не більше ніж 9	Не менше ніж 6	0–30	Не більше ніж 18	0,26
Сумісність з маслом-какао, %	0–100	0–100	0–20	0–5	0–100

Примітка: * – для глазури для морозива

Таблиця 7

Фізико-хімічні показники какао-масла за ДСТУ 5004:2008 (2017)

Назва показника	Норма
Температура плавлення, °С	32–35
Вміст твердого жиру, %	Не менше ніж 65
Температура застигання, °С	Не менше ніж 25

За результатами проведених досліджень можна стверджувати, що етилстеарат має фізико-хімічні властивості подібні до какао-масла та має низку переваг в порівнянні з ним та зі вже існуючими альтернативами какао-масла. Зважаючи на це пропонуємо внести зміни в державний стандарт (ДСТУ 5005), а саме доповнення його новою категорією жирів альтернативних какао-маслу під

назвою «аналог».

Виробництво та застосування етилстеарату в якості нової альтернативи какао-масла дозволить відновити експорт тих харчових продуктів, які не відповідали європейським і світовим стандартам за показниками безпеки та вмістом ТЖК. Харчові інгредієнти на основі етилстеарату сприятимуть поліпшенню здоров'я людей, оскільки етилові ефіри є найбільш зручною формою для споживання стеаринової кислоти, яка краще засвоюється та на відміну від інших насичених кислот і не впливає на розвиток ССЗ. Гідролітичне розчеплення етилстеарату в організмі, імовірно, не призводить до ресинтезу жиру, який відбувається при гідролізі триацилгліцерину. Технології етанолізу жирів та етерифікації жирних кислот простіше реалізувати в порівнянні з технологіями модифікованих жирів подібних до какао-масла. Крім того, частково або повністю перетворюючи триацилгліцерини на етилові ефіри жирних кислот можна одержати жири спеціального призначення. На таку категорію ліпідних продуктів розроблені та затверджені в установленому порядку технічні умови ТУ У 20.5-1225000194-001:2019 «Жири модифіковані рослинні кондитерські, кулінарні, хлібопекарські та для молочної промисловості».

4. Висновки

Визначено фізико-хімічні властивості етилстеарату, як нової альтернативи какао-масла, а саме:

- температура плавлення в точці (33,4 °С);
- вміст твердих ефірів при 20 °С 94,35 %;
- змішується з какао-маслом в будь-якому співвідношенні;
- висока твердість (більше 800 г/см);
- відсутність транс-ізомерів жирних кислот.

Враховуючи ці властивості, а також факти, що при одержанні та використанні етилстеарату не утворюються транс-ізомери жирних кислот, складні ефіри гліцидолу та 3-МХПД рекомендовано внести етилстеарат в ДСТУ 5005 в якості нової альтернативи какао-масла.

Доведено, що стеаринова кислота, єдина з насичених жирних кислот, що не впливає на підвищення ЛПНЩ, придатна до вживання людиною лише у формі етилового ефіру. Таким чином, етилстеарат може забезпечити потребу людини в корисних та безпечних насичених жирних кислотах, які обов'язково повинні бути присутні в раціоні людини.

Література

1. Navriushenko, K. O., Udovenko, O. O., Gladkiy, F. F. (2020). The technology of modification of fats (acylglycerols) by changing the composition of the alkyl. *Nauka i studia*, 209 (7), 44–58.
2. Ekonomicheskie pokazateli maslozhirovoi otrasli Ukrainy v sentiabre-marte 2018/19 MG (2019). *Maslozhirovoi kompleks*, 1 (64), 10–15.
3. Levchuk, I. V., Nekrasov, P. O., Kishchenko, V. A., Holubets, O. V., Tymchenko, V. K., Arutiunian, T. V. (2020). *Zhyrnokyslotnyi, sterynovyi ta atsylhlitserynovyi sklad olii ta zhyriv*. Kyiv: Vydavnytstvo «Stal», 207.

4. Cisse, V., Yeniscioglu, F. (2019). Cacao Butter and Alternatives Production. *Çukurova Journal of Agricultural and Food Sciences*, 34 (1), 37–50.
5. *Rukovodstvo po metodam issledovaniia, tekhnokhimicheskomu kontroliu i uchetu proizvodstva v maslozhirovoi promyshlennosti. Vol. 5* (1969). Leningrad, 501.
6. *Fats and fatty acids in human nutrition. Report of an expert consultation* (2008). FAO foods and nutrition paper 91. Available at: http://www.fao.org/fileadmin/user_upload/nutrition/docs/requirements/fatsandfattacidsreport.pdf
7. 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. doi: <http://doi.org/10.1111/1541-4337.12251>
8. Weißhaar, R. (2011). Fatty acid esters of 3-MCPD: Overview of occurrence and exposure estimates. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113 (3), 304–308. doi: <http://doi.org/10.1002/ejlt.201000312>
9. *COMMISSION REGULATION (EU) 2020/1322* (2020). Available at: [https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=uriserv%3AOJ.L_.2020.310.01.0002.01.ENG&toc=OJ%3AL%3A2020%3A310%3ATOC#ntr\(*****\)-L_2020310EN.01000401-E0005](https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=uriserv%3AOJ.L_.2020.310.01.0002.01.ENG&toc=OJ%3AL%3A2020%3A310%3ATOC#ntr(*****)-L_2020310EN.01000401-E0005)
10. *Derzhavni hihienichni pravyla i normy "Rehlament maksimalnykh rivniv okremykh zabrudniuiuchykh rehovyn u kharchovykh produktakh"* (2013). Nakaz No. 368. 13.05.2013. Available at: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0774-13#Text>
11. Nekrasov, P. A., Tkachenko, N. A., Nekrasov, A. P. (2017). Puti resheniia problemy vzniknoveniia primesei slozhnykh efirov monokhlorpropandiola i gliksidola v rastitelnykh maslakh. *Belarускаia navuka*, 254–262.
12. Havriushenko, K. O., Hladkyi, F. F. (2019). Nova alternatyva maslu-kakao – etylovi efiry stearynovoi kysloty. *Innovatsiini tekhnolohii u khlibopekarskomu vyrobnytstvi ta Zdobutky ta perspektyvy rozvytku kondyterskoi haluzi*. Kyiv: NUKhT, 99–103.
13. Havriushenko, K. O., Hladkyi, F. F. (2020). Pat. No. 143173 UA. *Sposib oderzhannia etylovykh efiriv zhyrnykh kyslot*. MPK C07C 67/03, C11C 3/10. No. u 2020 01327. published: 10.07.2020. Bul. No. 13.
14. *Differentsialno skaniruiuschie kalorimetry QDSC*. Rukovodstvo polzovatelia QDSC, 57.
15. Tiutiunnikov, B. N. (1966). *Khimiia zhиров*. Moscow: Izd-vo Pischevaia promishlennost, 632.