

<https://doi.org/10.47370/2072-0920-2024-20-2-23-36>

УДК 664.34:[615.371:547.86:678.049.13]

© 2024



Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов / The authors declare no conflict of interests

ОБЗОРНАЯ СТАТЬЯ / REVIEW ARTICLE

Современные представления о механизмах образования новых контаминантов растительных масел – сложных эфиров монохлорпропандиолов и высокомолекулярных карбоновых кислот

Елена А. Бутина*, Ирина А. Дубровская, Евгений О. Герасименко, Светлана А. Калманович

*ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет»;
ул. Московская 2, г. Краснодар, 350072, Российская Федерация*

Аннотация. Монохлорпропандиолы (МХПД) и их сложные эфиры с высокомолекулярными карбоновыми (жирными) кислотами являются новыми видами технологических контаминантов, присутствующими в рафинированных дезодорированных маслах и других продуктах питания.

Разработка мероприятий по минимизации содержания сложных эфиров МХПД в растительных маслах, являющихся важным компонентом различных пищевых систем, составляет приоритетное направление современных зарубежных и отечественных исследований в области обеспечения безопасности продуктов питания. Эффективность таких мероприятий должна базироваться на представлениях о механизмах образования сложных эфиров МХПД и выявлении их предшественников (прекурсоров), присутствующих в липидном комплексе масличных семян, а также образующихся в процессе их переработки.

Систематизированные статистически достоверные научные знания о механизмах образования сложных эфиров МХПД и их производных до настоящего времени отсутствуют. Предположительно, образование МХПД и их эфиров с жирными кислотами должно коррелировать с присутствием в масличном сырье и собственно в масле соединений хлора, одним из источников которого являются используемые в сельскохозяйственном производстве хлорсодержащие пестициды и биологически активные вещества (удобрения).

Таким образом, целью настоящей статьи является систематическое и всестороннее обобщение представлений о прекурсорах и механизмах образования сложных эфиров МХПД.

В результате анализа и обобщения литературных источников установлено, что основными прекурсорами сложных эфиров МХПД являются ДАГ, ТАГ и различные хлорсодержащие соединения. Основными факторами, влияющими на скорость обра-

зования и количество накопления сложных эфиров МХПД, являются высокие температуры (более 120°C), длительность термической обработки, присутствие свободных жирных кислот, антиоксидантов и влаги. Разные соединения хлора, по-видимому, обладают различной активностью в реакциях, приводящих к образованию сложных эфиров МХПД. Присутствие в липидных системах антиоксидантов способно тормозить реакции образования эфира 3-МХПД, при этом эффективность процесса определяется видом антиоксиданта. По степени увеличения ингибирующей способности наиболее применимые в липидных системах антиоксиданты можно расположить в ряд: α -токоферол, БОА, БОТ, АП, ПГ и ТБГХ. Роль состава жирных кислот в образовании сложных эфиров МХПД до настоящего времени остается неясной, однако имеются косвенные данные, свидетельствующие о влиянии состава жирных кислот на уровень накопления сложных эфиров МХПД, что определяет целесообразность углубленного изучения данного вопроса.

Ключевые слова: контаминанты, монохлорпропандиолы, глицидиловые эфиры, моноацилглицерины, диацилглицерины, прекурсоры, механизмы образования, химические реакции, инициирующие факторы

Благодарности

Исследования выполнены в рамках госзадания Минобрнауки РФ,
проект № FZEZ-2023-0004

Для цитирования: Бутина Е.А., Дубровская И.А., Герасименко и др. Современные представления о механизмах образования новых контаминантов растительных масел – сложных эфиров монохлорпропандиолов и высокомолекулярных карбоновых кислот. *Новые технологии / New technologies*. 2024; 20(2): <https://doi.org/10.47370/2072-0920-2024-20-2-23-36>

A contemporary view of the mechanisms of formation of new contaminants in vegetable oils – esters of monochloropropanediols and high molecular weight carboxylic acids

Elena A. Butina*, Irina A. Dubrovskaya, Evgeny O. Gerasimenko,
Svetlana A. Kalmanovich

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education
«Kuban State Technological University»; 2 Moskovskaya str., Krasnodar,
350072, the Russian Federation

Abstract. Monochloropropanediols (MCPD) and their esters with high molecular weight carboxylic (fatty) acids are new types of technological contaminants present in refined deodorized oils and other foods.

The development of measures to minimize the content of MCPD esters in vegetable oils, which are an important component of various food systems, is a priority direction of modern foreign and domestic research in the field of ensuring food safety. The effectiveness of such measures should be based on ideas about the mechanisms of formation of MCPD

esters and the identification of their predecessors (precursors) present in the lipid complex of oil seeds, as well as those formed during their processing.

Systematized statistically reliable scientific knowledge about the mechanisms of formation of MCPD esters and their derivatives is still missing. Presumably, the formation of MCPDs and their esters with fatty acids should correlate with the presence of chlorine compounds in oilseed raw materials and in the oil itself; chlorine-containing pesticides and biologically active substances (fertilizers) used in agricultural production are one of the sources.

Thus, the goal of the research is a systematic and comprehensive synthesis of ideas about precursors and mechanisms of formation of MCPD esters.

As a result of analysis and synthesis of literature sources, it has been established that the main precursors of MCPD esters are DAG, TAG and various chlorine-containing compounds. The main factors influencing the rate of formation and amount of accumulation of MCPD esters are high temperatures (more than 120°C), duration of heat treatment, the presence of free fatty acids, antioxidants and moisture. Different chlorine compounds appear to have different activities in the reactions leading to the formation of MCPD esters. The presence of antioxidants in lipid systems can inhibit the formation of 3-MCPD ester, and the effectiveness of the process is determined by the type of antioxidant. According to the degree of increase in inhibitory ability, the most applicable antioxidants in lipid systems can be ranked as follows: α -tocopherol, BOA, BOT, AP, PG and TBHQ. The role of the composition of fatty acids in the formation of MCPD esters still remains unclear; however, there is indirect evidence indicating the influence of the composition of fatty acids on the level of accumulation of MCPD esters, which determines the feasibility of an in-depth study of this issue.

Keywords: contaminants, monochloropropanediols, glycidyl ethers, monoacylglycerols, diacylglycerols, precursors, formation mechanisms, chemical reactions, initiating factors

Acknowledgments

The research was carried out within the framework of the state assignment of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, project No. FZEZ-2023-0004.

For citation: Butina E.A., Dubrovskaya I.A., Gerasimenko et al. A contemporary view of the mechanisms of formation of new contaminants in vegetable oils – esters of monochloropropanediols and high molecular weight carboxylic acids. *Novye tehnologii / New technologies*. 2024; 20(2): <https://doi.org/10.47370/2072-0920-2024-20-2-23-36>

Введение. Сложные эфиры монохлорпропандиолов и высокомолекулярных карбоновых кислот являются новыми загрязнителями, обладающими токсичными и условно канцерогенными свойствами [1-3].

В составе липидных систем, в том числе пищевых масел и жиров, они встречаются в виде сложных моно- и диэфиров с жирными кислотами, состав которых аналогичен составу жирных кислот, характерных для данной системы [2-6].

Повреждающее действие на живые организмы сложных эфиров МХПД в основном обусловлено токсичностью 3-МХПД, являющегося продуктом их трансформации, происходящей как в продуктах питания, так и в пищеварительной системе. Основными органами-мишенями для 3-МХПД являются почки, печень и органы репродуктивной системы [7-10].

В соответствии с Регламентом Европейской комиссии ЕС (COMMISSION REGULATION (EU) 2023/915 of 25 April

2023, устанавливающим нормы показателей безопасности пищевых продуктов, допустимые уровни для суммы сложных эфиров МХПД в пересчете на 3-МХПД для большинства растительных масел составляют 1250 мкг/кг, при этом для масел, используемых в производстве продуктов детского питания, – 750 мкг/кг.

В настоящее время разработка мероприятий по минимизации содержания сложных эфиров МХПД в растительных маслах, являющихся важным компонентом различных пищевых систем, составляет приоритетное направление современных зарубежных и отечественных исследований в области обеспечения безопасности продуктов питания.

Эффективность таких мероприятий должна базироваться на представлениях о механизмах образования сложных эфиров МХПД и выявлении их предшественников (прекурсоров), присутствующих в липидном комплексе масличных семян, а также образующихся в процессе их переработки.

Согласно большинству литературных источников, сложные эфиры МХПД образуются в растительных маслах в процессе рафинации под воздействием высоких температур [11]. Ряд исследователей сходятся во мнении, что основными прекурсорами сложных эфиров МХПД являются соединения хлора, моноацилглицерины (МАГ) и диацилглицерины (ДАГ), уровень содержания которых в исходных нерафинированных маслах зависит от различных факторов, включающих активность ферментного комплекса семян (прежде всего липазы), интенсивность гидролитических процессов, протекающих во время хранения семян и их переработки, используемых хлорсодержащих стимуляторов роста, гербицидов и др. [12–14]. Существуют мнения, что сложные эфиры МХПД при определенных условиях могут образовываться и из триацилглицеринов (ТАГ) [15, 16].

Несмотря на достаточно большое

число публикаций, научно обоснованные и систематизированные представления о механизмах образования хлорпропанолов до настоящего времени не установлены, так как предполагаемые химические реакции достаточно сложны и мало изучены, а известные результаты противоречивы.

На основании изложенного, актуальным является проведение исследований, результаты которых позволят обосновать механизмы образования сложных эфиров МХПД и выявить существенные факторы, инициирующие эти процессы. Полученные научные результаты станут основой для последующей разработки системы мер по регулированию значений выявленных критических показателей состава и свойств масличных семян, а также режимов их переработки на примере семян подсолнечника.

Таким образом, целью данной работы является всестороннее обобщение существующих представлений о прекурсорах и взаимодействиях компонентов липидных систем, лежащих в основе механизма образования сложных эфиров МХПД.

Методология. Библиографический поиск осуществлялся с использованием наиболее значимых и доступных в настоящее время на территории РФ наукометрических баз данных, включая РИНЦ (<http://elibrary.ru>), Scopus (<https://www.scopus.com>) и Web of Science (<http://apps.webofknowledge.com>), Springer (<https://www.springer.com>). Глубина поиска составляла 25 лет, что позволило охватить наиболее значимый период изучения ГЭ в зарубежных странах и РФ.

Поисковый запрос формировался с использованием вышеуказанных ключевых слов, а также с внедрением набора логических операторов, наиболее полно отражающих поставленную цель аналитического исследования. Режим поискового доступа на английском языке выглядел следующим образом: ((3-MCPD* OR 2-MCPD*) AND (oil AND lipid AND mechanism)).

Результаты исследований и их об- суждение. Хлорпропанола образуются в пищевых матрицах под влиянием различных факторов, при этом в качестве их наиболее вероятных прекурсоров могут выступать глицерин, аллиловый спирт, сложные эфиры хлорпропанола, сукралоза и другие углеводы, а также источники ионов хлора [17, 18].

Один из первых механизмов образования монохлорпропандиолов в водных системах, содержащих глицерин и соляную кислоту, был предложен Коллиером в 1991 году [19]. В основе данного механизма лежит реакция нуклеофильного замещения (S_N2) хлорид-анионом. Этими же авторами в результате исследований, проведенных на модельных системах, были предложены механизмы образования МХПД из ТАГ через стадию их трансформации в ДАГ и из фосфатидилхолинов. В дальнейшем возможные механизмы образования МХПД в растительных рафинированных маслах изучались в ряде исследований [16, 20-24].

Авторами [25] в эксперименте по моделированию процесса дезодорации при температуре 240 °С с ацилглицерином и солями хлора в качестве субстратов было установлено, что МАГ является потенциальным предшественником 3-МХПД. Вывод о том, что МАГ являются наиболее активными потенциальными предшественниками образования МХПД в растительных маслах, также сделан в работе [26].

В работах других исследователей были опубликованы данные о том, что присутствие ДАГ в модельных липидных системах в большей степени влияет на образование и накопление сложных эфиров МХПД, чем присутствие МАГ [27].

Несмотря на эти противоречивые выводы, подавляющее большинство исследователей сходятся во мнении, что одним из основных технологических фак-

торов, инициирующих процесс образования сложных эфиров МХПД, является повышенная (более 150°С) температура [22, 28, 29].

Среди предлагаемых наиболее вероятных механизмов образования МХПД можно выделить два основных направления. Первое включает механизмы, основанные на прямом нуклеофильном замещении анионом хлора либо сложноэфирной группы, либо гидроксильной группы в молекуле глицерина [21, 23]. Второе объединяет механизмы, в основе которых лежит образование промежуточного эпоксидного кольца или катиона ацилоксония перед их нуклеофильной атакой анионом хлора [21, 22].

Циклический ион ацилоксония, как хорошо известный в органической химии реакционноспособный промежуточный продукт, предлагался в качестве возможного реакционноспособного промежуточного продукта при образовании сложных эфиров 3-МХПД и 2-МХПД многими исследователями в течение достаточно длительного периода [5, 30-32].

Так, в работе [22] путем мониторинга в режиме реального времени ИК-спектров чистых ацилглицеринов с добавлением хлоридных соединений после экспонирования при 100°С было подтверждено фактическое образование циклических ионов ацилоксония.

Согласно исследованиям [31], одним из вариантов образования эфиров МХПД является предположение о том, что в результате внутримолекулярной перегруппировки МАГ в присутствии ионов водорода и молекул воды происходит образование промежуточного циклического иона ацилоксония. В результате последующего раскрытия цикла ионом хлора и его присоединением во втором или третьем положении атома углерода глицеринового остатка происходит образование эфиров МХПД. Схема протекающих реакций представлена на рисунке 1.

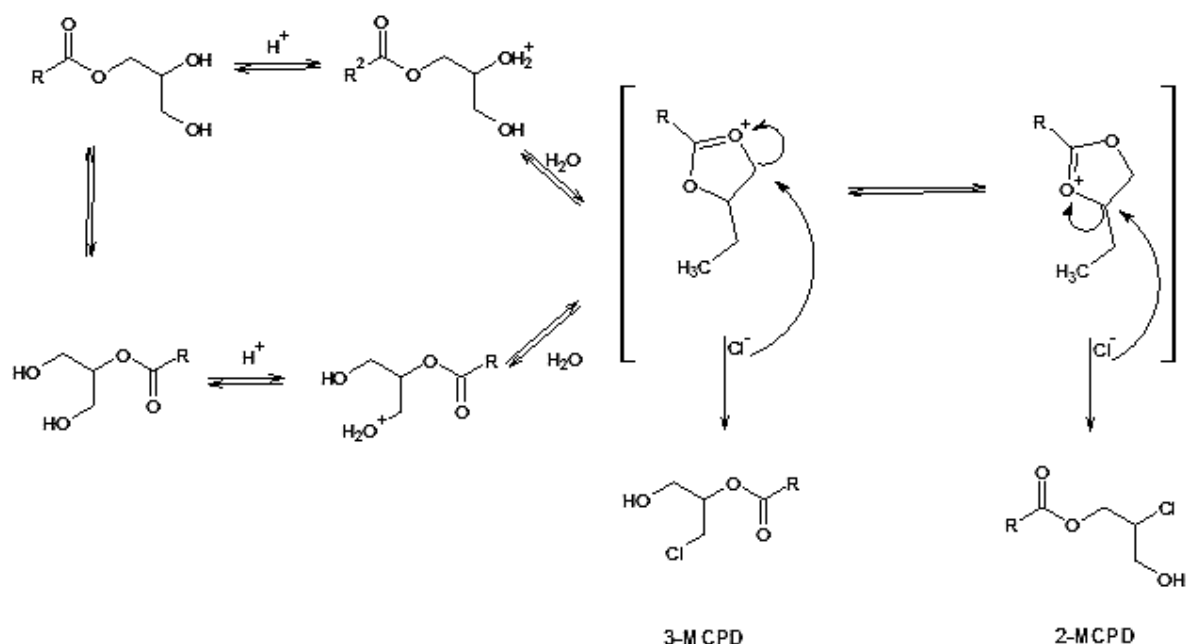


Рис. 1. Возможные механизмы образования МХПД из 1- и 2-МАГ [33]

Fig. 1. Possible mechanisms of formation of MCPD from 1- and 2-MAG [33]

В исследованиях [16, 24] также сообщается о свободнорадикальном механизме образования эфира 3-МХПД, включающем образование промежуточного свободного радикала циклического ацилоксония с последующей его реакцией с хлорсодержащим соединением или другими химическими соединениями. Однако в качестве основных прекурсоров рассматриваются не МАГ, а ДАГ или ТАГ. При этом в работе [16] приводятся экспериментальные данные, полученные с использованием методов электронного спинового резонанса и Q-TOF-MS/MS, подтверждающие образование циклического промежуточного свободного радикала ацилоксония.

Механизм образования эфиров 3-МХПД через стадию образования промежуточного продукта реакции циклического ацилоксониевого иона также представлен в работе [15]. Однако в данной работе говорится о том, что в отличие от ГЭ образование сложных эфиров 3-МХПД происходит преимущественно из ТАГ.

Следует учитывать, что циклический ион ацилоксония может подвергаться воздействию хлорид-иона с образованием сложных эфиров 3-МХПД, а также может разлагаться с образованием ДАГ в ходе реакций гидролиза. В свою очередь, ДАГ и МАГ могут способствовать незначительному образованию глицидиловых эфиров, являющихся канцерогенами, в липидной системе, состоящей только из ТАГ [4, 12, 34, 35].

В исследовании [26] на основе анализа данных, полученных с использованием электронного спинового резонанса (ЭСР) и ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием, были предложены механизмы образования свободных радикалов с участием пятичленных или шестичленных циклических ацилоксониевых свободных радикалов из МАГ. Тандемные квадрупольно-времяпролетные (Q-TOF) МС и МС/МС анализы подтвердили свободнорадикальные механизмы образования. Кроме того, результаты исследования показали, что моноэфир 3-МХПД может

разлагаться при термической обработке, и предположили возможную каталитическую роль Fe^{3+} в условиях эксперимента.

В исследовании [24] также было показано, что при определенных условиях ионы двух- и трехвалентного железа Fe^{2+} и Fe^{3+} могут катализировать образование эфира 3-МХПД из ТАГ.

Роль свободных жирных кислот в образовании 3-МХПД изучалась в работе [27]. Авторами было показано, что для образования сложного эфира 3-МХПД необходимо присутствие жирных кислот. По мере увеличения содержания свободных жирных кислот количество сложных эфиров 3-МХПД также увеличивается.

При постоянном количестве свободных жирных кислот количество 3-МХПД увеличивается с увеличением количества хлоридов. Экспериментально установлено, что сложные эфиры 3-МХПД образуются от 2 до 5 раз быстрее из ДАГ, чем из МАГ (или, возможно, из ТАГ). Сложные эфиры 3-МХПД разлагаются во время реакции, при этом скорость процесса разложения увеличивается с увеличением количества свободных жирных кислот.

На основании полученных экспериментальных данных авторами работы [27] были предложены механизмы образования МХПД, представленные на рисунке 2.

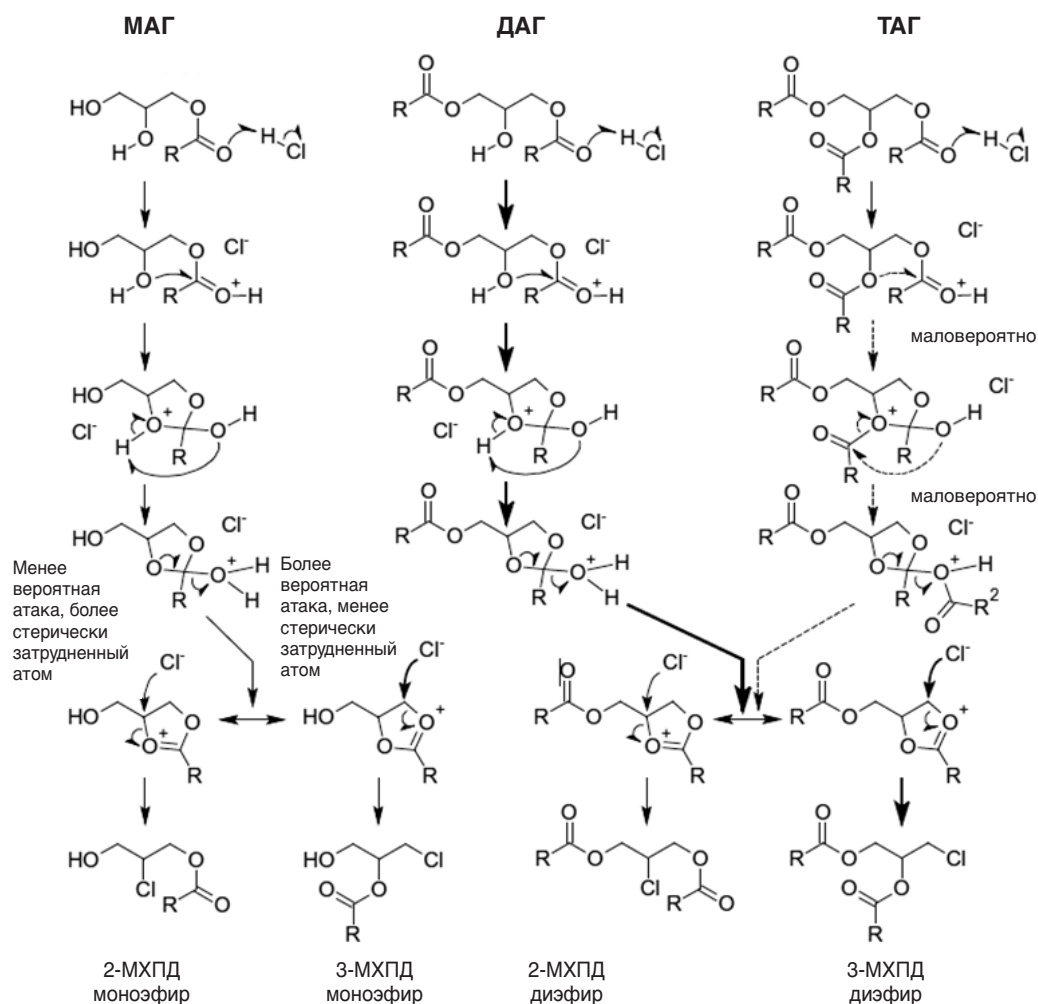


Рис. 2. Предполагаемые механизмы образования эфиров МХПД [27]

Fig. 2. Proposed mechanisms of MCPD esters formation [27]

На первой стадии происходит образование хлороводорода путем установления равновесия между жирной кислотой и хлоридом натрия, привнесенным в систему. Затем атом кислорода оксогруппы глицерина протонируется, после чего образуется 1,3-диоксолановый цикл с участием гидроксильной группы. После отщепления воды (в случае МАГ и ДАГ) образуется циклический оксониевый ион. Далее в результате нуклеофильного замещения хлорид-анионом циклический оксоний (менее стерически затрудненный атом углерода с открытым кольцом) образует либо моноэфир, либо диэфир 3-МХПД.

Таким же образом, хотя и в меньшей степени, нуклеофильное замещение у более пространственно затрудненного атома углерода дает моноэфир или диэфир 2-МХПД.

Теоретически 1,3-диоксолан также может образовываться из ТАГ. Однако нуклеофильная атака эфирной группы атома кислорода, имеющей пониженную

электронную плотность из-за оксогруппы, представляется маловероятной.

Карбоновая кислота должна отщепляться от образовавшейся 1,3-диоксолановой группы, чтобы атом кислорода оксогруппы мог нуклеофильно атаковать атом кислорода оксогруппы сложного эфира.

Следует отметить, что хотя электронная плотность атома углерода уменьшается из-за положительно заряженного соседнего атома кислорода, одновременно электронная плотность увеличивается из-за соседней алкильной группы. Далее авторы делают вывод о том, что поскольку такая атака маловероятна, маловероятно и образование эфиров 3-МХПД из ТАГ, однако эта теория еще нуждается в экспериментальной проверке.

Меньшая скорость образования эфира 3-МХПД из МАГ, чем из ДАГ, может быть объяснена более низкой электронной плотностью на атоме кислорода оксогруппы моноацилглицерина (рис. 3).

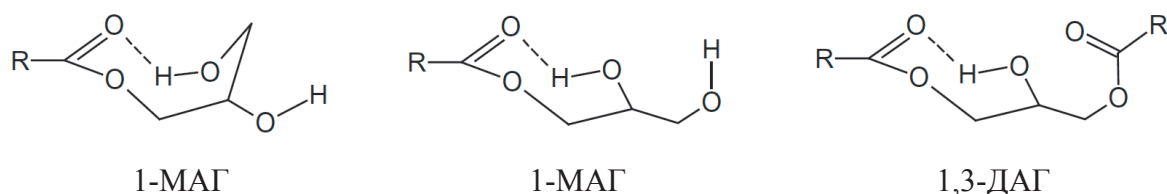


Рис. 3 Образование двойных связей в молекулах МАГ и ДАГ

Fig. 3 Formation of double bonds in MAG and DAG molecules

Электронная плотность атома кислорода оксогруппы МАГ уменьшается за счет водородных мостиков, которые могут быть образованы атомом кислорода оксогруппы, реагирующим с атомами водорода первичной и вторичной гидроксильной группы МАГ.

В ДАГ атом водорода гидроксильной группы может образовывать водородный мостик только с атомом кислорода одной оксогруппы, атом кислорода другой оксогруппы свободен и не уменьшает электронную плотность, что облегчает

протонирование атома кислорода.

В работе [26] также было показано, что в случае, если уровень свободных жирных кислот в рафинированном подсолнечном масле такой же, как и 3-МХПД, то ДАГ является более вероятным прекурсором 3-МХПД, чем МАГ.

Сравнивая вероятность образования и накопления сложных эфиров 2-МХПД и 3-МХПД, следует отметить, что 3-МХПД почти в 10 раз более стабилен, чем 2-МХПД, который легко разлагается в щелочных условиях, а механизмы их образования,

включающие реакцию SN2, чувствительны к стерическим эффектам. Данные представления подтверждаются тем фактом, что уровни содержания сложных эфиров 3-МХПД значительно выше уровней содержания сложных эфиров 2-МХПД, обнаруживаемые практически для всех видов растительных масел [36, 37].

Еще одним вероятным путем образования эфиров МХПД является преобразование ГЛ в присутствии источника хлора. Исследованиями [38, 39] было установлено, что ГЭ могут представлять собой прекурсоры моноэфиров 3-МСПД. Однако было показано, что скорость таких превращений очень низкая, в первую очередь из-за того, что отсутствует существенная разница между уровнями ГЭ в модельных реакциях с источником хлорид-ионов и без них [26].

Испытание на термическую деструкцию диэфиров 3-МХПД в условиях, имитирующих процесс дезодорации растительных масел, проведенное в модельной системе, показало, что непрерывное образование моноэфиров 3-МХПД происходит не из-за разложения соответствующих диэфиров, а, скорее всего, из-за трансформации ГЭ в присутствии хлорид-ионов [40]. Кроме того, считается, что реакции разложения сложных эфиров могут протекать при высокой температуре, например, термическое разложение добавленных меток при нагревании [41]. Следовательно, считается, что свободный глицидол, обнаруженный в дистилляционных погонах, может образовываться из ГЭ. Однако в герметичной системе нагрева диолеин не образуется, тогда как ГЭ образуются в идентичных концентрациях [26], указывая на то, что раскисление ГЭ с помощью реакций термической деструкции довольно неосуществимо.

В работах [42-44] делается предположение о том, что сложные эфиры 3-МХПД могут образовываться в результате дегидрохлорирования сложных эфиров дихлорпропанола, которые могут

либо отсутствовать вообще, либо содержаться лишь в небольших количествах в некоторых маслах, таких как подсолнечное масло и масло семян чиа.

В работе [25] описывается изучение образования сложных эфиров 3-МХПД из моностеароилглицерина (МСГ) в условиях высокой температуры и низкой влажности. Различные органические и неорганические хлориды, включая линдан, KCl, CaCl₂, NaCl, MgCl₂, AlCl₃, CuCl₂, MnCl₂, SnCl₂, ZnCl₂ и FeCl₃, оценивали на предмет их способности реагировать с глутаматом натрия с образованием 3-МХПД и глицидиловых эфиров при 120 °C и 240°C с использованием метода UPLC-Q-TOF MS. Результаты показали, что разные соединения хлора различаются по своей способности реагировать с глутаматом натрия и образуют различные продукты, включая моно- и диэфиры 3-МХПД, дистеароилглицерин и глицидиловые эфиры.

О том, что соединения хлора являются одним из главных прекурсоров сложных эфиров МХПД свидетельствуют также недавние исследования [45].

Оригинальное исследование, посвященное изучению влияния различных антиоксидантов на процесс образования МХПД, было предпринято авторами [46].

При проведении экспериментов использовали антиоксиданты, широко применяемые для стабилизации растительных масел и пищевых жиров, такие как бутилгидрокситолуол (БОТ), бутилгидроксанизол (БОА), третбутилгидрохинон (ТБГХ), пропилгаллат (ПГ), аскорбилпальмитат (АП) и α-токоферол (витамин Е). Известно, что эти антиоксиданты защищают липиды от окисления, удаляя или инактивируя свободные радикалы [69]. Кроме того, они могут служить не только поглотителями свободных радикалов, инактиваторами пероксидов и активных форм кислорода, а также вторичных продуктов окисления липидов, но и «гасителями» активных форм азота

и активных форм хлора, образующихся в пищевых маслах при термической обработке [46, 47]. Однако авторы работы [46] отмечают, что данные, характеризующие влияние вышеуказанных антиоксидантов на образование сложных эфиров 3-МХПД, в научной литературе отсутствовали, в связи с чем ими и было предпринято исследование данного вопроса.

Дизайн исследования включал добавление шести вышеуказанных антиоксидантов в модельные реакционные смеси для определения их влияния на образование сложных эфиров 3-МХПД при нагревании.

Ингибиторную способность антиоксидантов исследовали как на химически чистых модельных системах, содержащих такие прекурсоры сложных эфиров 3-МХПД, как трипальмитоилглицерин, 1,2-дипальмитоил-sn-глицерин, монопальмитоил-глицерин и хлорид натрия, так и на реальных модельных системах, включающих нерафинированное рапсовое масло, полученное прямым отжимом с последующей фильтрацией, и хлорид натрия. Модельные реакции проводили при температуре 230°C и экспонировании систем, в этих условиях в течении 30 минут.

Полученные результаты свидетельствовали о том, что все шесть исследуемых антиоксидантов проявляют способность ингибировать образование эфира 3-МХПД как в химически чистых модельных системах, так и в модельных системах с рапсовым маслом.

По степени увеличения ингибирующей способности в обоих видах модельных систем исследованные антиоксиданты можно расположить в ряд: α -токоферол, БОА, БОТ, АП, ПГ и ТБГХ.

В присутствии ТБХА в количестве 66 мг/кг происходило ингибирование 44% образования эфира 3-МХПД. Самую низкую скорость ингибирования показал α -токоферол: при его содержании в системе 172 мг/кг ингибировалось только 22% эфиров 3-МХПД. Кроме того, скорость

ингибирования α -токоферолом и ПГ резко снижалась с повышением температуры или времени нагревания.

Роль состава жирных кислот в образовании сложных эфиров МХПД до настоящего времени остается неясной. Есть данные о том, что при фракционировании пальмового масла МХПД концентрируются в олеиновой жидкой фракции [45]. В исследовании [48] было показано, что образование и накопление сложных эфиров 3-МХПД при высокотемпературной (более 210°C) обработке арахисового масла значимо ($r = 0,979$) коррелировало с количеством образующихся трансизомеров линолевой кислоты.

Данный факт может рассматриваться как косвенное свидетельство влияния состава жирных кислот на уровень накопления МХПД и ГЭ и определяет целесообразность углубленного изучения данного вопроса.

Вместе с тем данные по влиянию антиоксидантов, а также минорных липидов и нелипидных компонентов липидного комплекса масличных семян на процессы образования сложных эфиров МХПД достаточно отрывочны, что определяет необходимость дальнейшего изучения проблемы.

Выводы. Согласно современным представлениям, основными прекурсорами сложных эфиров МХПЖ являются ДАГ, ТАГ и различные хлорсодержащие соединения.

Основными факторами, влияющими на скорость образования и количество накопления сложных эфиров МХПД, являются высокие температуры (более 120°C), длительность термической обработки, присутствие свободных жирных кислот, антиоксидантов и влаги.

Разные соединения хлора, по-видимому, обладают различной активностью в реакциях, приводящих к образованию сложных эфиров МХПД.

Присутствие в липидных системах антиоксидантов способно тормозить ре-

акции образования эфира 3-МХПД, при этом эффективность процесса определяется видом антиоксиданта. По степени увеличения ингибирующей способности наиболее применимые в липидных системах антиоксиданты можно расположить в ряд: α -токоферол, БОА, БОТ, АП, ПГ и ТБГХ.

Роль состава жирных кислот в образовании сложных эфиров МХПД до настоящего времени остается неясной, однако имеются косвенные данные, свидетельствующие о влиянии состава жирных кислот на уровень накопления сложных эфиров МХПД, что определяет целесообразность углубленного изучения данного вопроса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES:

1. Becalski A, Feng S, Lau BP-Y. et al. A pilot survey of 2- and 3-monochloropropanediol and glycidol fatty acid esters in foods on the Canadian market 2011–2013. *Food Comp Anal.* 2015; 37: 58-66.
2. Ibrahim N., Razak A.A., Ramli R. et al. 3-MCPD Esters: A new challenge for the palm oil industry. Conference Paper November 2016. Available from: file:///C:/Users/HP/Downloads/3-MCPDE-Anewchallengeforpalmoilindustry.pdf
3. IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. World Health Organization: International Agency for Research on Cancer. 2000; 77: 469-486.
4. Макаренко М.А., Малинкин А.Д., Боков Д.О. Монохлорпропандиолы, глицидол и их эфиры в детском питании. *Вопросы детской диетологии.* 2019; 17(1): 38-48. DOI: 10.20953/1727-5784-2019-1-38-48.
5. Crews C., Chiodini A., Granvogl M. et al. Hamlet Analytical approaches for MCPD esters and glycidyl esters in food and biological samples: a review and future perspectives. *Food Addit. Contam. Part A.* 2013; 30(1): 11-45. DOI: 10.1080/19440049.2012.720385
6. Jorge A. Custodio-Mendoza, Raquel Send'ón, Ana Rodríguez-Bernaldo de Quir'os et al. Development of a QuEChERS method for simultaneous analysis of 3-Monochloropropane-1,2-diol monoesters and Glycidyl esters in edible oils and margarine by LC-APCI-MS/MS. *Analytica Chimica Acta.* 2023; 1239 A 340712: 1-9.
7. Lu J. et al. 3-Chloro-1, 2-propanediol inhibits autophagic flux by impairment of lysosomal function in HepG2 cells. *Food Chem. Toxicol.* 2020; 144. A. 111575.
8. Eisenreich A., Monien B.H., G'otz M.E. et al. 3-MCPD as contaminant in processed foods: state of knowledge and remaining challenges. *Food Chem.* 2022: 134332.
9. Sawada S. et al. Proteomic analysis of 3-MCPD and 3-MCPD dipalmitate toxicity in rat testis. *Food Chem. Toxicol.* 2015; 83: 84-92.
10. Xing H.Z. et al. 3-Monochloropropane-1, 2-diol causes irreversible damage to reproductive ability independent of hormone changes in adult male rats. *Food Chem. Toxicol.* 2019; 124: 10-16.
11. Cheng W.WLiu., Wang L.Q. et al. Glycidyl fatty acid esters in refined edible oils: a review on formation, occurrence, analysis, and elimination methods. *Comp. Reviews in Food Sc. and, Food Saf.* 2017; 16: 263-281.
12. Моргунова Е., Бабодей В., Пчельникова А. Глицидиловые эфиры жирных кислот. Мировой тренд в безопасности продуктов питания. *Наука, питание и здоровье.* 2021; 1(2): 400-407.
13. Martin David Rose. European Food Safety Authority. Risks for human health related to the presence of 3- and 2-monochloropropanediol (MCPD), and their fatty acid esters, and glycidyl fatty acid esters in food EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). *EFSA J.* 2016; 14(5): 4426.

14. Abdel-Cader A.A., Mohamedin A.A.M., Ahmed M.K.A. Growth and Yield of Sunflower as Affected by Different Salt Affected Soils. *International Journal of Agriculture and Biology*. 2006; 5: 583-587.
15. Destailats F., Craft B.D., Sandoz L. et al. Formation mechanisms of monochloropropanediol (MCPD) fatty acid diesters in refined palm (*Elaeisguineensis*) oil and related fractions. *Food Addit Contam.* 2012; A 29: 29-37.
16. Zhang X., Gao B., Qin, F. et al. Free radical mediated formation of 3-monochloropropanediol (3-MCPD) fatty acid diesters. *J. Agric. Food Chem.* 2013; 61: 2548-2555.
17. Changxia Sun, Wu Ni, Kou Shunli et al. Occurrence, formation mechanism, detection methods, and removal approaches for chloropropanols and their esters in food: An updated systematic review. *Food Chemistry: X* 17. 2023; 100529: 1-10.
18. Lakshmanan S., Yung, Y.L. Chloride reduction by water washing of crude palm oil to assist in 3-monochloropropane-1, 2 diol ester (3-MCPDE) mitigation. *Food Additives and Contaminants: Part A*. 2021; 38(3): 371-387.
19. Collier P.D., Cromie, D.D.O., Davies A.P. Mechanism of formation of chloropropanols present in protein hydrolysates. *Journal of the American Oil Chemists Society*. 1991; 68: 785-790.
20. Weißhaar R, Perz R. Fatty acid esters of glycidol in refined fats and oils. *Eur J Lipid Sci Technol* 2010; 112: 158-65.
21. Destailats F., Craft B.D., Dubois M. et al. Nagy K. Glycidyl esters in refined palm (*Elaeis guineensis*) oil and related fractions. Part I: Formation mechanism. *Food Chemistry*. 2012; 131(4): 1391-1398.
22. Rahn A.K.K., Yaylayan V.A. Monitoring cyclic acyloxonium ion formation in palmitin systems using infrared spectroscopy and isotope labelling technique. *Eur J Lipid Sci Technol*. 2011; 113: 330-334.
23. Rahn A.K.K., Yaylayan V.A. What do we know about the molecular mechanism of 3-MCPD ester formation? *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2011; 113: 323-329.
24. Zhang Z., Gao B., Zhang X. et al. Formation of 3-monochloro-1,2-propanediol (3-MCPD) di- and monoesters from tristearoylglycerol (TSG) and the potential catalytic effect of Fe²⁺ and Fe³⁺. *J. Agric. Food Chem.* 2015; 63: 1839-1848.
25. Zhao Y., Zhang Y., Zhang Z. et al. Jie Liu Formation of 3-MCPD Fatty Acid Esters from Monostearoyl Glycerol and the Thermal Stability of 3-MCPD Monoesters. *J. Agric. Food Chem.* 2016; 64: 8918-8926. DOI: 10.1021/acs.jafc.6b04048
26. Shimizu M., Vosmann K., Matthus B. Generation of 3-monochloro-1,2-propanediol and related materials from tri-, di-, and mono-olein at deodorization temperature. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 2012; 114(11): 1268-1273. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201200078>
27. Smidrkal J., Tesarova M., Hradkova I. et al. Mechanism of formation of 3-chloropropan-1,2-diol (3-MCPD) esters under conditions of the vegetable oil refining. *Food Chemistry*/ 2016; 211: 124-129. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.05.039>
28. Yu H. W., Muhamad H., Abas F., et al. Effects of temperature and NaCl on the formation of 3-MCPD esters and glycidyl esters in refined, bleached and deodorized palm olein during deep-fat frying of potato chips. *Food Chemistry*. 2017; 219: 126-130. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.09.130>
29. Kok Ming Goh, Yu Hua Wong, Chin Ping Tan A summary of 2-, 3-MCPD esters and glycidyl ester occurrence during frying and baking processes. *Current Research in Food Science*. 2021; 4: 460-469.

30. Wei-wei Cheng, Guo-qin Liu, Li-qing Wang et al. 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*. 2017; 00: 1-19. doi: 10.1111/1541-4337.12251
31. Hamlet C.G., Sadd P.A., Gray D.A. Generation of monochloropropanediols (MCPDs) in model dough systems. 1. Leavened doughs. *J Agric Food Chem*. 2004; 52: 2059-2066.
32. Velisek J., Dolezal M., Crews C. et al. Optical isomers of chloropropanediols: mechanisms of their formation and decomposition in protein hydrolysates. *Czech J Food Sci*. 2002; 20: 161-170.
33. Velisek J., Davidek J., Kubelka V. et al. New chlorine-containing organic compounds in protein hydrolysates. *Agric Food Chem*. 1980; 28(6): 1142-1144.
34. Чернова А.В., Доскач Л.А. О нормировании содержания глицидиловых эфиров жирных кислот и глицидола в пищевой продукции. *Научные труды Дальрыбвтуза*. 2022; 60(2): 13-22.
35. Liu P.W. et al. 3-MCPD and glycidol coexposure induces systemic toxicity and synergistic nephrotoxicity via NLRP3 inflammasome activation, necroptosis, and autophagic cell death. *J. Hazard. Mater*. 2021; 405: 124241.
36. Koyama K., Miyazaki K., Abe K. et al. Optimization of an indirect enzymatic method for the simultaneous analysis of 3-MCPD, 2-MCPD, and glycidyl esters in edible oils. *J Oleo Sci*. 2015; 64: 1057-1064.
37. J drkiewicz R., Głowacz A., Gromadzka J. et al. Determination of 3-MCPD and 2-MCPD esters in edible oils, fish oils and lipid fractions of margarines available on Polish market. *Food Control*. 2016; 59: 487-492.
38. Shimizu M., Weitkamp P., Vosmann K., et al. Influence of chloride and glycidyl-ester on the generation of 3-MCPD- and glycidyl-esters. *Eur J Lipid Sci Technol*. 2013; 115: 735-739.
39. Rahn A.K.K., Yaylayan V.A. What do we know about the molecular mechanism of 3-MCPD ester formation? *Eur J Lipid Sci Technol*. 2011; 113: 323-329.
40. Ermacora A., Hrnčirik K. Study on the thermal degradation of 3-MCPD esters in model systems simulating deodorization of vegetable oils. *Food Chem*. 2014; 150: 158-163.
41. Milchert E., Krzyżanowska A., Wołosiak-Hnat A. et al. The Influence of technological parameters on dehydrochlorination of dichloropropanols. *Ind Engr Chem Res*. 2012. 51: 3575-3579.
42. Yang L., Jin F, Zhang P., Zhang Y. et al. Simultaneous determination of perfluorinated compounds in edible oil by gel-permeation chromatography combined with dispersive solid-phase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *J Agric Food Chem*. 2015; 63: 8364-8371.
43. Kuhlmann J. Analysis and occurrence of dichloropropanol fatty acid esters and related process-induced contaminants in edible oils and fats. *Eur J Lipid Sci Technol*. 2016; 118: 382-395.
44. Ramli M.R., Tarmizi A.H.A., Hammid A.N.A. et al. Preliminary Large Scale Mitigation of 3-Monochloropropane-1, 2-diol (3-MCPD) Esters and Glycidyl Esters in Palm Oil. *Journal of Oleo Science*. 2020; 69(8): 815-824. <https://doi.org/10.5650/jos.ess20021>
45. Chang Li., Hanbing Jia, Mingyue Shen Antioxidants Inhibit Formation of 3-Monochloropropane-1,2-diol Esters in Model Reactions. / *J. Agric. Food Chem*. DOI: 10.1021/acs.jafc.5b03503

Информация об авторах / Information about the authors

Елена Александровна Бутина, доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет»

Elena A. Butina, Dr Sci (Eng.), Professor, FSBEI HE «Kuban State Technological University»
butina_elena@mail.ru

Ирина Александровна Дубровская, кандидат технических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет»

Irina A. Dubrovskaya, PhD (Eng.), Associate Professor, FSBEI HE «Kuban State Technological University»

Евгений Олегович Герасименко, доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет»

Evgeniy O. Gerasimenko, Dr Sci (Eng.), Professor, FSBEI HE «Kuban State Technological University»

Светлана Александровна Калманович, доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет»

Svetlana A. Kalmanovich, PhD (Eng.), Associate professor, FSBEI HE «Kuban state technological university»

Заявленный вклад соавторов

Все авторы настоящего исследования принимали непосредственное участие в планировании, выполнении и анализе данного исследования. Все авторы настоящей статьи ознакомились и одобрили представленный окончательный вариант.

Claimed contribution of co-authors

All authors of this research were directly involved in the design, execution, and analysis of the research. All authors of this article have read and approved the final version submitted

Поступила в редакцию 29.03.2024; поступила после рецензирования 26.04.2024; принята к публикации 27.04.2024

Received 29.03.2024; Revised 26.04.2024; Accepted 27.04.2024