

БИОХИМИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ ПРИРОДНЫХ ЛИПИДОВ. ОБЗОР

Бабурина М.И.¹, Вострикова Н.Л.¹, Иванкин А.Н.^{1,2,*}, Зенкин А.Н.²

¹ Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН, Москва, Россия

² Московский государственный технический университет (национальный исследовательский университет) им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

Ключевые слова: липиды, природные животные жиры, переработка

Аннотация

Рассмотрены вопросы биохимической трансформации природных липидов растительного, рыбного и животного происхождения по примеру биотехнических аспектов превращения триглицеридов в продукты разнообразного назначения. Представлены показатели биологической эффективности жиров и масел, с точки зрения систематизации по группам полиненасыщенных, мононенасыщенных и насыщенных жирных кислот. Обсуждены некоторые особенности моделирования естественных процессов гидролитического распада жиров и масел в энергоемкие продукты. При этом изучены аспекты потребления жиров и их биохимическая трансформация в пищеварительных системах под действием собственных ферментов человека и биохимическая конверсия липидов *in vitro* в присутствии коммерческих ферментных препаратов. Рассмотрены вопросы преобразования (конверсии) свободных жирных кислот в эфиры, для целесообразности обоснования их применения.

Review paper

BIOCHEMICAL TRANSFORMATION OF NATURAL LIPIDS: A REVIEW

Marina I. Baburina¹, Natal'ya L. Vostrikova¹, Andrew N. Ivankin^{1,2,*}, Aleksandr N. Zenkin²

¹ V.M. Gorbатов Federal Research Center for Food Systems of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

² Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russia

Key words: lipids, natural animal fats, processing

Abstract

The aspects of biochemical transformation of natural lipids of vegetable, fish, and animal origin are considered on the model of biotechnical aspects of triglyceride transformation into products of various purpose. The indicators of biological efficacy of fats are presented regarding the systematization by groups of polyunsaturated, monounsaturated and saturated fatty acids. Some features of simulation of natural processes of hydrolytic fat degradation into energy-intensive products are discussed. At the same time, aspects of fat intake and their biochemical transformation in food systems by human enzymes, and biochemical transformation of lipids *in vitro* in the presence of commercial enzyme preparations were studied. The aspects of free fatty acid transformation into esters are considered for justifying their use.

Основная часть

Природные липиды являются важнейшими составляющими продукции сельскохозяйственного производства, которые широко используются на пищевые, во многом определяя пищевую и биологическую полноценность и вкусовые качества, и технические цели [1]. Основная масса таких липидов представлена животными, рыбными жирами, а также растительными маслами [2,3,4].

Все липиды природного происхождения на 96–98% — это смесь триглицеридов формулы $ROCH_2CH(OR)CH_2OR$, где R выражены алифатическими остатками жирных кислот. Разнообразие жирных кислот в составе липидов определяет пищевую ценность, понимаемую как «качество жира»

[5,6]. Химически триглицериды природных липидов представляют собой глицерин, этерифицированный R-остатками C_6-C_{24} жирных кислот [7,8]. Основная масса природных липидов используется на пищевые цели в составе разнообразных продуктов питания.

Химический состав животных и растительных жиров и масел имеет весьма существенное значение для характеристики пищевой ценности с учетом высокого уровня усвоения. Для свиного жира он обычно составляет 96...98%, растительных масел — 95...99%, сливочного масла — 93...99%, против 80...94% для говяжьего и 80...90% для бараньего жиров [9,10,11].

Липиды — важные ингредиенты пищи человека, так как обладают высокой энергетической ценностью

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Бабурина М.И., Вострикова Н.Л., Иванкин А.Н., Зенкин А.Н. Биохимическая конверсия природных липидов. Обзор. Теория и практика переработки мяса. 2018;3(3): 12–26. DOI 10.21323/2414-438X-2018-3-3-12-26

FOR CITATION: Baburina M.I., Vostrikova N.L., Ivankin A.N., Zenkin A.N. Biochemical conversion of natural lipids. A review. Theory and practice of meat processing. 2018;3(3): 12–26. (In Russ.). DOI 10.21323/2414-438X-2018-3-3-12-26

и являются источником пластического материала для тканей организма. Отдельные компоненты жира — некоторые жирные кислоты, фосфатиды, стеролы, жирорастворимые витамины — выполняют важные биологические функции в организме [12,13].

По современным представлениям науки о питании, несмотря на определенные противоречивости используемых критериев, представляется, что здоровый организм человека должен потреблять в составе липидов 10–20 % полиненасыщенных (ПНЖК), 50–60 %

мононенасыщенных (МНЖК) и 30 % насыщенных (НЖК) C_{10-18} жирных кислот. Такое сбалансированное питание реализуется в рационе, содержащем 1/3 растительных и 2/3 животных жиров. Для людей пожилого возраста содержание линолевой кислоты должно составлять около 40 % и линоленовой — 4 %, соотношение полиненасыщенных (ПНЖК) и насыщенных (НЖК) кислот — 2:1 [3,10,14]. Типичный жирнокислотный состав липидов животного происхождения представлен в Табл. 1 [10,15].

Таблица 1. Содержание основных жирных кислот, % к сумме жирных кислот

Наименования базовых жирных кислот	Жиры животного происхождения				
	Говяжий	Свиной	Бараний	Куриный	Молочный
Σ жирных кислот	94,5	96,3	94,5	95,8	97,2
Насыщенные (НЖК), в т.ч.:	46,7	42,8	45,9	36,9	61,0 (50–70)*
$C_{4:0}$ (масляная, бутановая)	0,01–0,1	0,01–0,1	0,01–0,1	0,01–0,1	2,9 (2,0–4,3)
$C_{6:0}$ (капроновая, гексановая)	0,01–0,1	0,01–0,1	0,01–0,1	0,01–0,1	2,3 (1,5–3,5)
$C_{8:0}$ (каприловая, октановая)	0,01–0,1	0,01–0,2	0,01–0,2	0,01–0,2	1,1(1,0–2,5)
$C_{10:0}$ (каприновая, декановая)	0,1	0,14	0,18 (0,1–0,3)	0,01–0,1	2,4 (2,0–3,8)
$C_{12:0}$ (лауриновая, додекановая)	0,9	0,2	0,3 (0,2–0,5)	0,3	2,7 (2,0–4,0)
$C_{14:0}$ (миристиновая, тетрадекановая)	3,2 (3,0–3,4)	1,5 (0,8–1,4)	2,2 (2,2–3,2)	1,3 (0,8–1,7)	12,4 (8,0–12,0)
$C_{15:0}$ (пентадекановая, пентадециловая)	0,1	0,06	0,4	0,3	4,7 (4,0–6,5)
$C_{16:0}$ (пальмитиновая, гексадекановая)	25,5 (24–29)	25,1 (27–30)	22,5 (23–30)	22,1 (20–26)	15,3 (15,0–31,0)
$C_{17:0}$ (маргариновая, гептадекановая)	0,5	0,25	1,2 (1–2)	<0,5	4,4 (3,5–6,5)
$C_{18:0}$ (стеариновая, октадекановая)	15,5 (20–24)	13,3 (13–18)	17,2 (17–31)	8,5 (4–9)	6,0 (6,0–13,0)
$C_{19:0}$ (нондекановая)	0,8	1,0	1,2	0,1	4,0 (2,0–6,0)
$C_{20:0}$ (арахиновая, эйкозановая)	0,2	0,3(0,1–0,4)	0,2 (0,1–1,6)	3,2	1,1(0,3–1,5)
$C_{22:0}$ (бегеновая, доэйкозановая)	0,3	0,55	0,3	0,3	1,7(0,1–2,0)
Мононенасыщенные (МНЖК), в т.ч.:	41,1	41,9	41,7	46,4	26,9 (25–45)
$C_{14:1}$ (миристолеиновая, цис-9-тетрадеценовая)	0,3	0,08	0,4	0,7	1,5 (0,5–1,5)
$C_{15:1}$ цис-10-пентадеценовая	0,1	0,3	0,6	0,7	0,7 (0,1–1,0)
$C_{16:1}$ (пальмитолеиновая, цис-9-гексадеценовая)	3,0 (2,1–3,0)	2,32 (1,7–2,5)	2,9 (6–12)	5,1 (3–9)	2,6 (0,5–3,5)
$C_{17:1}$ цис-10-гептадеценовая	1,1	1,2	0,8 (0,5–2)	1,2	0,5 (0,1–1,5)
$C_{18:1}$ n9c (олеиновая, цис-9-октадеценовая)	32,7 (30–42)	34 (30–44)	32,9 (32–41)	36,9 (30–45)	21,1 (20,0–32,5)
$C_{18:1}$ n9t элаидиновая (транс-9-октадеценовая)	3,2	2,7	3,5	1,4	0,2
$C_{20:1}$ цис-11-эйкозеновая	0,4	0,5 (0,5–1,5)	0,2	0,3	0,2
$C_{22:1}$ n9 (эруковая, цис-13-докозеновая)	0,3	0,8	0,4	0,1	0,1
Полиненасыщенные (ПНЖК), в т.ч.:	6,7	11,6	6,9	12,5	9,3
$C_{18:2}$ n6c (линолевая, цис-9,12-октадекадиеновая) ω6	3,8 (2–5)	7,8 (7–9)	3,9 (3–7)	9,3 (9–20)	3,4 (3,0–5,5)
$C_{18:3}$ n6 (γ-линоленовая, цис-6,9,12-октадекатриеновая) ω6	0,4	0,8 (0,5–2,0)	0,4	0,6	1,4 (0,1–2,0)
$C_{18:3}$ n3 (α-линоленовая, цис-9,12,15-октадекатриеновая) ω3	0,3	0,6 (0,5–1,5)	0,5 (0,5–1,6)	0,5	0,8(0,1–1,5)
$C_{20:2}$ цис-11,14-эйкозадиеновая	0,1	0,2	0,1	0,1	0,3
$C_{20:3}$ n6 цис-8,11,14-эйкозатриеновая, ω6	0,2	0,4	0,1 (0,1–0,3)	0,1	0,2
$C_{20:4}$ (арахидоновая, цис-9,12,15-октадекатриеновая) ω6	1,6	1,2 (0,5–2,0)	1,5 (1–4)	0,4	2,5(0,1–4,0)
$C_{22:2}$ цис-13,16,17-докозадиеновая	0,2	0,4	0,1	0,3	0,5
$C_{22:6}$ (цервоновая, цис-4,7,10,13,16,19-докозагексаеновая) ω3	0,1	0,2	0,3 (0,1–0,4)	1,2	0,2 (0,1–1,5)

* — в скобках указаны наиболее часто встречающиеся значения содержания жирных кислот

Из данных Табл. 1 видно, что природные липиды содержат достаточно обширный набор жирных кислот, однако основными составляющими являются пальмитиновая, стеариновая и олеиновая жирные кислоты, которые могут в сумме составлять более 2/3 всех имеющихся кислот. Биологическая (пищевая) ценность жиров и масел может оцениваться с учетом данных Табл. 2.

Из данных Табл. 2 видно, что наиболее ценные ПНЖК содержатся в значительных количествах в растительных маслах, а по соотношениям жирных кислот следует отметить липиды морепродуктов, свиной жир, а также льняное масло.

На пищевые цели используются практически все жиры и масла, кроме рапсового, состав жирных кислот которого, наиболее неблагоприятный для питания человека. Рапсовое масло применяют в основном на технические цели для переработки в биодизель [15,16].

Потребление жиров в процессе питания заключается в их биохимической трансформации в пищеварительных системах. Внутренние ферменты живых организмов осуществляют энзиматическое расщепление жиров, а высвобождающиеся жирные кислоты используются в качестве «конструкционных элементов» для построения необходимых организму биоструктур [17,18,19].

В процессе такого усвоения липидов участвует множество ферментов, в частности пепсин и трипсин [3,18].

В органах тканей человека, животных и микроорганизмов имеются также важнейшие ферменты — липазы (по классификации КФ 3.1.1.3), которые расщепляют липиды и регулируют их распределение при обмене веществ.

Использование природных механизмов дает возможность корректировать биологическую ценность жиров путем их переэтерификации и образования

новых липидных продуктов с улучшенным жирнокислотным составом [20,21,22,23].

Для этих целей можно использовать, например, говяжий жир, не обладающий оптимальным жирнокислотным составом. При осуществлении процесса переэтерификации в присутствии ферментов, обычно используют животный жир с низким содержанием свободных жирных кислот (КЧ менее 4 мгКОН/г). Как указывалось выше, в составе природных липидов, жирные кислоты находятся в связанном состоянии в виде триглицеридов. Под воздействием внутренних ферментов и других факторов в нативном состоянии, а также при хранении некоторая часть жирных кислот высвобождается и находится в жировой ткани в свободном состоянии. Их количество устанавливают путем кислотно-основного титрования, путем определения значения кислотного числа КЧ, выраженное в мгКОН/г [5,24,25]. По нормативным требованиям пищевые жиры не должны по величине КЧ превышать значения более 4 мгКОН/г жира.

В качестве ферментных препаратов с липазной активностью можно использовать фармакопейный ферментный препарат марки ЛИПАЗИН®, полученный во ВНИИМП им. В.М. Горбатова, представляющий собой полипептидную фракцию, выделенную фракционированием в присутствии сульфата аммония с последующим диализом и лиофилизацией из поджелудочной железы свиней и обладающей липолитической активностью более 4000 ед/мг (1 ед. активности соответствует количеству фермента, высвобождающего 1 мкмоль жирных кислот из 40 %-ной эмульсии оливкового масла, стабилизированной в присутствии 0,5 %-ного поливинилового спирта при 37 °С в трис-буфере с рН 9,0) [26,27,28].

Для аналитических целей возможно использование панкреатической липазы производства Serva (Германия) молекулярной массой 50 кДа, удельной активностью

Таблица 2. Показатели биологической эффективности жиров и масел

Наименование	Соотношение				
	МНЖК: ПНЖК: НЖК	ПНЖК: НЖК	C _{18:2} : C _{18:1}	C _{18:2} : C _{18:3}	ω 6: ω 3
Идеальный жир	1:1:1	0,2–0,4	>0,25	>0,7	4:1
Говяжий жир	1:0,15:1,1	0,15	0,12	9,5	15:1
Свиной жир	1:0,28:1,02	0,27	0,2	9,7	12:1
Бараний жир	1:0,16:1,1	0,15	0,12	9,75	7:1
Куриный жир	1:0,27:0,8	0,3	0,25	15,5	6:1
Жир молока коровьего	1:0,35:2,25	0,15	0,16	2,4	7:1
Тюлений жир лахтака	1:0,28:0,5	0,5	0,12	1,7	1:3
Нерпы — акибы	1:0,24:0,45	0,52	0,08	1,7	1:4
Рыбий жир анчоуса	1:0,3:0,5	0,57	0,05	1,5	1:3
Подсолнечное	1:1,4:0,3	4,5	1,4	250	500:1
Соевое	1:2,7:0,6	4,7	2,4	7,3	35:1
Какао	1:0,3:7	0,05	0,03	8	5:1
Рапсовое	1:0,05:0,1	2,6	0,2	1,5	10:1
Льняное	1:2,0:0,6	3,0	0,75	0,6	85:1
Оливковое	1:0,1:0,4	0,26	0,08	5	9:1

стью 13 ед/мг (здесь 1 ед. активности соответствует количеству фермента, высвобождающего 1 мкмоль/мин олеиновой кислоты из 50 %-ной эмульсии оливкового масла, стабилизированной в присутствии 8 мг/мл таурохолат натрия при 37 °С в трис/NaCl — буфере с рН 9,2), а также консервированную в присутствии 2,5 % этанола водную (2:3) суспензию поджелудочной железы свиней. Вместо суспензии нативной поджелудочной железы возможно также использование препарата ПАНКРЕАТИН® с протеолитической активностью 300 ед/г, который представляет собой очищенную и высушенную поджелудочную железу свиней [29,30,31].

На Рис. 1 показана зависимость изменения КЧ от времени под воздействием панкреатина и других ферментов. Характер зависимости подтверждает наличие липолитической активности по отношению к используемому говяжьему жиру. Панкреатин, как известно, обладает полиферментным действием, а сама поджелудочная железа оказывает расщепляющее действие практически на все биополимерные структуры, включая белки, углеводы и липиды [30].

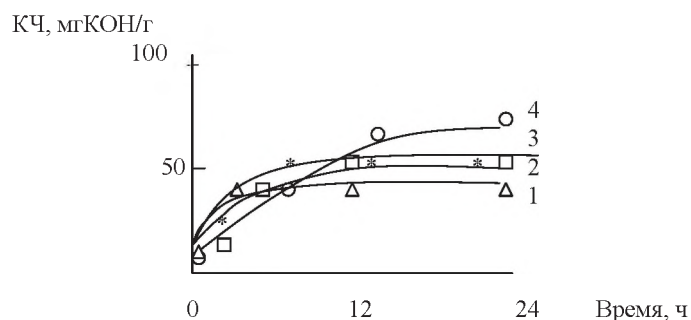


Рис. 1. Зависимость изменения кислотного числа системы при ферментативном гидролизе 10 %-ной эмульсии говяжьего жира от времени обработки при 50 °С, рН 8,0 и соотношении фермент: субстрат 1:8 в присутствии: 1 — липаза, 2 — липазы Serva, 3 — панкреатина, 4 — суспензии поджелудочной железы

Интересно отметить, что как следует из данных ферментативного расщепления животного жира, приведенных на Рис. 1, процесс в описанных условиях *in vitro* заканчивается практически в пределах 3–6 часов, что примерно соответствует длительности процесса пищеварения млекопитающих *in vivo*.

Оптимальными условиями для биохимической конверсии липидов *in vitro* в присутствии ферментов можно считать следующие: 10–50 % эмульсия типа вода/масло любого природного жира или масла в водной или водно-солевой среде, концентрация примесных солей до 0,1 М, рН 8,0–8,5, температура 50–60 °С, фермент: субстратное соотношение, зависящее от удельной липазной активности применяемого ферментного препарата 1:5–1:10 [30,32]. В этих условиях возможно достижение высоких значений конверсии липидов.

Процесс биохимической конверсии липидов под воздействием ферментов происходит как многостадийный и протекает по механизму обратимой биохимической реакции.

Сперва, у триглицерида происходит отщепление одной жирной кислоты с образованием диглицерида, затем происходит отщепление еще одной жирной кислоты с образованием моноглицерида. И наконец, может происходить отщепление третьего, последнего жирнокислотного остатка с образованием чистого глицерина и свободных жирных кислот. Все реакции на всех этапах являются обратимыми, то есть высвобождение остатка жирной кислоты параллельно может сопровождаться присоединением другой жирной кислоты. На практике, из-за такого сложного механизма, степень превращений обычно не превышает 50 %. Для решения задачи повышения выхода в этом случае, необходимо использовать специальные приемы смещения химического равновесия по принципу Ле Шателье, например, путем удаления продуктов из реакционной среды.

Возможность протекания обратимой реакции целесообразно использовать для модификации природных жиров с неоптимальным жирнокислотным составом.

Так, для получения, например, специальных липидных функциональных продуктов, целесообразно проведение совместной ферментативной обработки смеси достаточно дорогостоящих животных жиров, например говяжьего жира, с достаточно дешевыми видами растительных масел, например, подсолнечным, что может приводить к получению липидного продукта с более благоприятным составом жирных кислот [24, 33].

Проведенная оценка состава фракции жирных кислот высвобожденных из говяжьего жира в результате обработки липазами показывает, что в раствор преимущественно высвободились насыщенные жирные кислоты, в частности около 40 % пальмитиновой и стеариновой кислот. Изменение содержания ненасыщенных жирных кислот под воздействием ферментов оказалось менее значимым, в частности высвободилось только 15 % содержащейся олеиновой кислоты.

Таким образом, применение животных липаз может быть достаточно перспективным для модификации жирнокислотного состава низкосортных жиров с последующим его приведением к оптимальному, например, за счет переэтерификации [21,25].

Гидролитический распад природных липидов в круговороте пищи является важнейшим путем реализации общего значения и роли жиров и масел как накопителей энергии в клетках живых системах. Существует возможность непосредственного использования особенностей химического строения липидов для получения важных технических продуктов — жидкого моторного топлива из возобновляемого сырья, каковыми и являются все природные липиды.

Из литературных данных известно, что природные липиды, содержащиеся в сельскохозяйственном сырье, могут быть полностью трансформированы в свободные жирные кислоты в присутствии кислотной

основных катализаторов, которые затем превращают в метиловые эфиры для последующего сжигания в технических устройствах. Этот процесс, также как и ферментативная обработка, протекает с недостаточным выходом из-за многостадийности и ингибирующего влияния примесей воды и биополимеров, содержащихся в жировом сырье [34,35].

Большое количество отходов животного происхождения на мясоперерабатывающих предприятиях позволяет рассматривать отходы животных жиров в качестве перспективного сырья для получения высокоэнергоемких продуктов, которые могут быть использованы как в качестве добавок к минеральным видам топлива, так и самостоятельно в качестве эффективного топлива, например, для малых энергетических установок и сжигания в мини котельных [36].

Исследователи пришли к выводу, что растительные масла, также как и отходы переработки животных жиров, имеют перспективу использования в качестве альтернативных видов топлива для дизельных двигателей. Использование сырого растительного масла может привести к техническим проблемам, связанным с работой двигателей. Повышенная вязкость и низкая летучесть растительных масел приводит к большим отложениям, закоксовыванию инжектора и залипанию поршневого кольца. Эти нежелательные эффекты могут быть снижены или устранены в результате этерификации жиров и масел с образованием моноалкиловых эфиров, смесь которых и носит название *биодизельного* топлива [37,38,39,40].

Биотрансформация липидного сырья обеспечивает вязкость топлива, близкую к вязкости обычного дизельного топлива. Биодизельное топливо привлекает повышенное внимание как альтернативное, нетоксичное, обладающее способностью к биоразложению и является возобновляемым. Его свойства имеют некоторые отличия в зависимости от вида сырья и используемого спирта, однако, оно всегда может быть использовано в качестве непосредственного заменителя дизельного топлива из продуктов нефтепереработки [41].

Несмотря на свои привлекательные свойства, биодизельное топливо из пищевых растительных масел и животных жиров по своим экономическим показателям пока не может конкурировать с дизельным топливом из нефти. Однако, сегодня имеются большие количества масел и животных жиров низкой стоимости, например, жировые отходы из ресторанов, предприятий общественного питания и пищевых производств, которые могут быть преобразованы в биодизельное топливо. Основной проблемой переработки таких масел и жиров является то, что в них содержится много свободных жирных кислот, которые не могут быть просто трансформированы в биодизельное топливо с использованием традиционного щелочного катализатора на основе КОН [36].

В мясной отрасли известен процесс нейтрализации животных жиров с целью понижения кислотного числа, осуществляемый добавлением раствора каустической или кальцинированной соды с образованием мыла, что вызывает значительные потери исходного сырья [5]. Обработка серной кислотой позволяет исключить эти потери и получать моноалкиловые эфиры благодаря конверсии свободных жирных кислот. В качестве перерабатываемого сырья возможно использование топленого технического жира (ТТЖ), содержащего 5, 20 и 40% свободных жирных кислот (СЖК) и около 0,2% воды. Для этерификации возможно использование метилового спирта (99,9%) или абсолютированного этилового спирта (99,5%) в присутствии концентрированной серной кислоты. Жирно-кислотный состав образцов трех видов липидного сырья с различным содержанием СЖК представлен в Табл. 3.

Таблица 3. Основной жирнокислотный состав липидного сырья с высоким содержанием свободных жирных кислот

Жирная к-та	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	Сумма насыщенных жирных кислот, %
ТТЖ с 5% СЖК	1,7	17,3	1,9	15,6	42,5	9,2	0,4	34,6
ТТЖ с 20% СЖК	2,4	23,2	3,8	13,0	44,3	7,0	0,7	38,6
ТТЖ с 40% СЖК	1,7	22,8	3,1	12,5	42,4	12,1	0,8	37,0

Исследования показывают [38,39], что оптимальный предел содержания СЖК в исходном жировом сырье должен быть не выше 1 мг КОН/г (0,5% свободных жирных кислот), т.к. при более высоком содержании, СЖК активно взаимодействуют со щелочным катализатором, вызывая неэффективные потери из-за параллельного образования мыла по реакции: СЖК + КОН = калиевая соль жирных кислот (мыло) + вода. Следует отметить, что при использовании животного жирового сырья склонность к образованию эмульсий более высокая по сравнению с растительным сырьем. Повышение концентрации щелочного катализатора, затрачиваемое на нейтрализацию СЖК, вызывает появление трудно разрушаемой эмульсии.

Кислотные катализаторы, действуют слишком медленно, обеспечивая низкую конверсию для того, чтобы их было целесообразно использовать в процессе преобразования триглицеридов животных и растительных жиров в биодизельное топливо, т.к. при этом требуется большой, до 20:1 избыток спирта и продолжительное, до 5–10 ч время реакции (Рис. 2).

Однако кислотные катализаторы являются достаточно эффективными для преобразования свободных жирных кислот в эфиры, вследствие чего их применение является технически целесообразным.

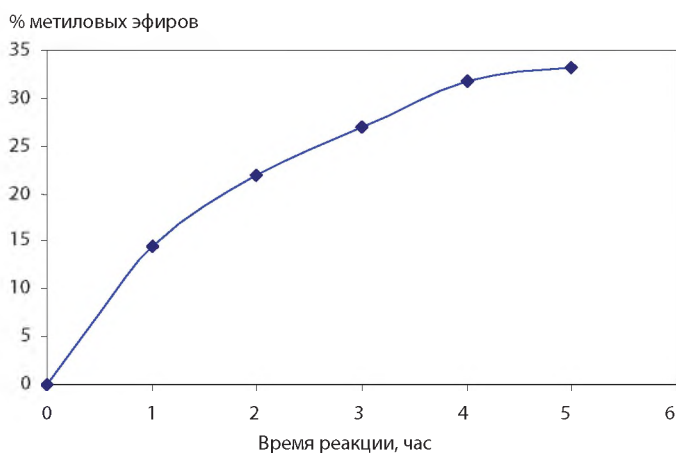


Рис. 2. Переработка животного жира с 20 % СЖК в присутствии метилового спирта в молярном соотношении 20:1 и 5 % концентрированной серной кислоты при 65 °С

Сернокислотная обработка позволяет снизить значение кислотного числа жировой смеси до уровня существенно меньшего 2 мг КОН/г, что в дальнейшем может повышать эффективность действия щелочного катализатора. Это связано с развитием реакции этерификации свободных жирных кислот: СЖК + метанол = метиловые эфиры жирных кислот (биодизель) + вода, которая достаточно эффективно протекает в присутствии 5–10 % концентрации серной кислоты.

Молярное соотношение одноатомного алифатического спирта к жировому сырью — один из важнейших факторов, влияющих на скорость реакции. Использование более низкого молярного соотношения спирта и жира, менее 6:1, не позволяет снизить значения кислотного числа до требуемых значений. Для бо-

лее высокой скорости конверсии СЖК в эфиры можно повысить молярное соотношение спирта от 10:1 до 30:1 в зависимости от типа спирта, но данный способ не является экономичным. Оптимальное молярное соотношение 9:1.

Влияние количества катализатора на значение кислотного числа в течение 90 мин опыта показано в Табл. 4 для молярного отношения метанола к жировому сырью равного 9:1. Как можно видеть, при нулевом количестве катализатора кислотное число достигало оптимальных результатов в конце опыта только при переработке жира с 5 % СЖК. Однако, в присутствии катализатора происходит быстрое снижение кислотного числа, которое наблюдалось сразу же после добавления раствора метанола и серной кислоты к жировому сырью с высоким содержанием СЖК. Кислотное число для сырья с 20 % СЖК может снижаться от 41 до 0,56 мг КОН/г за 90 мин при 5 % концентрации кислотного катализатора и до 0,7 мг КОН/г за 60 мин при 15 % кислотного катализатора. Для сырья с 40 % СЖК кислотное число может снижаться с 90 до значения 15 мг КОН/г за 90 мин при 5 % кислотного катализатора. Когда используется 15 % H_2SO_4 , то кислотное число может быстро достигать целевого значения в 1,0 мг КОН/г.

Тип применяемого спирта влияет на результаты этерификации жирных кислот, поскольку замена токсичного метанола на относительно безопасный этанол является весьма желательным для практического использования (Табл. 5). Более быстрое понижение кислотного числа в этаноле может быть связано с более

Таблица 4. Влияние количества катализатора и времени проведения реакции на снижение кислотного числа с использованием метанола (соотношение метанол: жир 9:1)

Время реакции, мин	5 % СЖК, мг/КОН/г			20 % СЖК, мг/КОН/г			40 % СЖК, мг/КОН/г	
	0 % H_2SO_4	5 % H_2SO_4	15 % H_2SO_4	0 % H_2SO_4	5 % H_2SO_4	15 % H_2SO_4	5 % H_2SO_4	15 % H_2SO_4
0	11,30	11,30	11,30	41,28	41,28	41,28	91,20	91,20
1	9,04	3,54	3,42	39,05	15,93	15,85	28,33	21,76
15	6,88	0,93	0,68	38,00	11,40	5,76	25,00	18,06
30	4,97	—	—	36,20	8,30	3,53	20,43	15,63
45	3,02	—	—	34,07	3,98	1,50	19,22	11,12
60	1,50	—	—	33,15	1,77	0,70	18,30	7,15
75	0,83	—	—	32,35	1,24	—	17,09	3,76
90	—	—	—	30,87	0,56	—	15,68	1,02

Таблица 5. Влияние количества катализатора и времени проведения реакции на снижение кислотного числа с использованием этанола (соотношение этанол: жир 9:1)

Время реакции, мин	5 % СЖК		20 % СЖК		40 % СЖК	
	5 % H_2SO_4	15 % H_2SO_4	5 % H_2SO_4	15 % H_2SO_4	5 % H_2SO_4	15 % H_2SO_4
0	11,30	11,30	41,28	41,28	91,20	91,20
1	3,29	3,04	8,64	8,03	12,35	10,22
15	0,74	0,51	7,01	5,02	11,85	8,45
30	—	—	5,62	2,94	10,00	6,57
45	—	—	4,23	0,72	9,04	5,05
60	—	—	3,06	—	8,12	4,43
75	—	—	1,00	—	7,40	2,34
90	—	—	—	—	7,09	0,62

высокой температурой реакции и более высокой растворимостью этанола в жирах и эфирах. Конечные значения кислотного числа для этанола, реагирующего с ТГЖ, содержащего 40 % СЖК, обычно ниже, чем для метанола.

Для полноты конверсии СЖК, полученных из животных липидов необходимо использовать многоступенчатый процесс. По завершении каждой стадии, длительностью в 0,5 ч, реакционную смесь необходимо отстаивать в течение 0,5–2 ч и удалять фракцию спирта с водой. Процесс требует трех-четырех кратного повторения. Для жирового сырья с 5 % СЖК достаточно одноступенчатого процесса длительностью в 15 мин с 5 % кислотного катализатора. Для жирового сырья с 20 % СЖК наиболее оптимальным являются 2-х ступенчатая этерификация длительностью по 30 мин с 15 % кислотного катализатора или 3-х ступенчатая этерификация по 30 мин с 5 % кислотным катализатором. Для жирового сырья с 40 % СЖК наиболее оптимальным являются 3-х ступенчатая этерификация длительностью по 30 мин с 15 % кислотного катализатора, снижающая до нужного уровня СЖК для дальнейшей переработки [42].

После того как кислотное число для ТГЖ с высоким содержанием свободных жирных кислот уменьшается до значения менее 2 мг КОН/г в ходе многоступенчатой обработки, возможно продолжение процесса в присутствии 1 % щелочи с использованием метанола или этанола при молярном соотношении 6:1 при температуре близкой, к точке кипения спиртов при атмосферном давлении. Выхода процесса показаны в Табл. 6.

Таблица 6. Выход моноалкиловых эфиров, полученных из жирового сырья с высоким содержанием свободных жирных кислот

Сырье	Выход %
<i>Этанол</i>	
5% СЖК	93
15% СЖК	77
40% СЖК	60
<i>Метанол</i>	
5% СЖК	95
15% СЖК	80
40% СЖК	65

Применение различных спиртов в комбинации с использованием отходов липидного сырья различного происхождения позволяет трансформировать данный вид возобновляемого сырья в продукты технического назначения. Происхождение сырья на про-

текание механизма биохимической трансформации практической роли не играет, поскольку варьирование условий ведения процесса позволяет получать приемлемые результаты. В алкиловые эфиры могут быть преобразованы смеси жирных кислот, выделенных как из растительных объектов, так и животного и рыбного происхождения. Оптимальными условиями 3-х...4-х стадийных превращений являются: температура 65–75 °С, концентрация серной кислоты 1–5 % к массе сырья, соотношение спирта к сырью от 5:1 до 20:1, длительность одной стадии 0,5–2 ч. Указанные параметры позволяют получать биотопливо из природных липидов с достаточно высоким выходом.

Выводы

Таким образом, краткое рассмотрение вопросов химической и биохимической трансформации природных липидов показывает, что существует возможность осуществления данных процессов либо путем копирования естественных условий живых систем *in vivo* путем проведения энзиматической переработки *in vitro*, либо путем осуществления глубоких превращений липидов по законам классической органической химии.

Переход к высокопродуктивному и экологически чистому агро- и аквахозяйству, разработка и внедрение систем рационального применения средств химической и биологической защиты сельскохозяйственных растений и животных, хранение и эффективная переработка сельскохозяйственной продукции, создание безопасных и качественных, в том числе функциональных, продуктов питания — в настоящее время является одним из первоочередных аспектов определенных в Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации. Вследствие чего, обзор условий осуществления процесса биохимической конверсии природных липидов в присутствии ферментов показывает, что существует возможность управляемой трансэтерификации жиров, что позволяет на практике реализовывать идею биокоррекции химического состава липидов с целью дальнейшего получения продуктов с полностью сбалансированным жирнокислотным составом, которым не обладают большинство используемых жиров и масел. Такие продукты могут использоваться как функциональные, лечебно-профилактического действия.

Глубокая переработка жиров и масел путем полного расщепления, позволяет получать технические продукты с возможностью их использования в топливных системах.

lipids are represented by animal, fish, and vegetable oils and fats [2,3,4].

All naturally occurring lipids for 96–98 % are a mixture of triglycerides with chemical composition of ROCH₂CH(OR)CH₂OR, where R is aliphatic fatty acid

Main part

Natural lipids are the most important components of agricultural production, which are widely used for technical purpose and in foods largely determining nutritional and biological value and taste [1]. Most of such

residue. The variety of fatty acids in lipids determines the nutritional value, i.e. the “quality of fat” [5,6]. Chemically, triglycerides of natural lipids are glycerol esterified with R-residues of C6–C24 fatty acids [7, 8]. Most natural lipids are used for eating in a variety of food products.

The chemical composition of animal and vegetable fats and oils is very important for the characterization of nutritional value taking into account high digestibility. For pork fat, digestibility is usually 96 to 98 %, for vegetable oils — 95 to 99 %, for butter — 93 to 99 %, while for beef it is 80 to 94 % and for lamb fat — 80 to 90 % [9,10,11].

Lipids are important ingredients in human food, as they have high energy value and are a source of plastic material for body tissues. Individual components of fat, i.e. some

fatty acids, phosphatides, sterols, fat-soluble vitamins, have important biological functions in the body [12,13].

According to modern knowledge in nutrition, but taking into account some contradictions in the criteria used, it seems that a healthy human should consume 10 to 20 % of polyunsaturated (PUFA), 50 to 60 % of monounsaturated (MUFA) and 30 % of saturated (SFA) C10–18 fatty acids. Such a balanced nutrition is realized in a diet containing 1/3 of vegetable oils and 2/3 of animal fats. For elderly people, linoleic acid content should be about 40 % and linolenic acid — about 4 %; the ratio of polyunsaturated (PUFA) and saturated (SFA) acids should be 2:1 [3, 10,14]. A typical fatty acid composition of animal lipids is presented in Table 1 [10,15].

Table 1. Content of basic fatty acids,% of total fatty acids

Basic fatty acids	Fats of animal origin				
	Beef	Pork	Lamb	Chicken	Butter
Σ of fatty acids	94.5	96.3	94.5	95.8	97.2
Saturated (SFA), including:	46.7	42.8	45.9	36.9	61.0 (50–70)*
C _{4:0} (butyric acid, butanoic acid)	0.01–0.1	0.01–0.1	0.01–0.1	0.01–0.1	2.9 (2.0–4.3)
C _{6:0} (caproic acid, hexanoic acid)	0.01–0.1	0.01–0.1	0.01–0.1	0.01–0.1	2.3 (1.5–3.5)
C _{8:0} (caprylic acid, octanoic acid)	0.01–0.1	0.01–0.2	0.01–0.2	0.01–0.2	1.1(1.0–2.5)
C _{10:0} (capric acid, decanoic acid)	0.1	0.14	0.18 (0.1–0.3)	0.01–0.1	2.4 (2.0–3.8)
C _{12:0} (lauric acid, dodecanoic acid)	0.9	0.2	0.3 (0.2–0.5)	0.3	2.7 (2.0–4.0)
C _{14:0} (myristic acid, tetradecanoic acid)	3.2 (3.0–3.4)	1.5 (0.8–1.4)	2.2 (2.2–3.2)	1.3 (0.8–1.7)	12.4 (8.0–12.0)
C _{15:0} (pentadecanoic acid, pentadecylic acid)	0.1	0.06	0.4	0.3	4.7 (4.0–6.5)
C _{16:0} (palmitic acid, hexadecanoic acid)	25.5 (24–29)	25.1 (27–30)	22.5 (23–30)	22.1 (20–26)	15.3 (15.0–31.0)
C _{17:0} (margaric acid, heptadecanoic acid)	0.5	0.25	1.2 (1–2)	<0.5	4.4 (3.5–6.5)
C _{18:0} (stearic acid, octadecanoic acid)	15.5 (20–24)	13.3 (13–18)	17.2 (17–31)	8.5 (4–9)	6.0 (6.0–13.0)
C _{19:0} (non-decanoic acid)	0.8	1.0	1.2	0.1	4.0 (2.0–6.0)
C _{20:0} (arachinic acid, eicosanoic acid)	0.2	0.3(0.1–0.4)	0.2 (0.1–1.6)	3.2	1.1(0.3–1.5)
C _{22:0} (behenic acid, docosanoic acid)	0.3	0.55	0.3	0.3	1.7(0.1–2.0)
Monounsaturated (MUFA), including:	41.1	41.9	41.7	46.4	26.9 (25–45)
C _{14:1} (myristoleic acid, cis-9-tetradecenoic acid)	0.3	0.08	0.4	0.7	1.5 (0.5–1.5)
C _{15:1} (cis-10-pentadecenoic acid)	0.1	0.3	0.6	0.7	0.7 (0.1–1.0)
C _{16:1} (palmitoleic acid, cis-9-hexadecenoic acid)	3.0 (2.1–3.0)	2.32 (1.7–2.5)	2.9 (6–12)	5.1 (3–9)	2.6 (0.5–3.5)
C _{17:1} (cis-10-heptadecenoic acid)	1.1	1.2	0.8 (0.5–2)	1.2	0.5 (0.1–1.5)
C _{18:1 n9c} (oleic acid, cis-9-octadecenoic acid)	32.7 (30–42)	34 (30–44)	32.9 (32–41)	36.9 (30–45)	21.1 (20.0–32.5)
C18:1n9t (elaidic acid, trans-9-octadecenoic acid)	3.2	2.7	3.5	1.4	0.2
C _{20:1} (cis-11-eicosenoic acid)	0.4	0.5 (0.5–1.5)	0.2	0.3	0.2
C _{22:1 n9} (erucic acid, cis-13-docosenoic acid)	0.3	0.8	0.4	0.1	0.1
Polyunsaturated (PUFA), including:	6.7	11.6	6.9	12.5	9.3
C _{18:2 n6c} (linoleic acid, cis-9,12-octadecadienoic acid) ω 6	3.8 (2–5)	7.8 (7–9)	3.9 (3–7)	9.3 (9–20)	3.4 (3.0–5.5)
C _{18:3 n6} (γ -linolenic acid, cis-6,9,12-octadecatrienoic acid) ω 6	0.4	0.8 (0.5–2.0)	0.4	0.6	1.4 (0.1–2.0)
C _{18:3 n3} (α -linolenic acid, cis-9,12,15-octadecatrienoic acid) ω 3	0.3	0.6 (0.5–1.5)	0.5 (0.5–1.6)	0.5	0.8(0.1–1.5)
C _{20:2} (cis-11,14-eicosadienoic acid)	0.1	0.2	0.1	0.1	0.3
C _{20:3 n6} (cis-8,11,14-eicosatrienoic acid) ω 6	0.2	0.4	0.1 (0.1–0.3)	0.1	0.2
C _{20:4} (arachidonic acid, cis-9,12,15-octadecatrienoic acid) ω 6	1.6	1.2 (0.5–2.0)	1.5 (1–4)	0.4	2.5(0.1–4.0)
C _{22:2} (cis-13,16,17-dokosadienoic acid)	0.2	0.4	0.1	0.3	0.5
C _{22:6} (cervonic acid, cis-4,7,10,13,16,19-docosahexaenoic acid) ω 3	0.1	0.2	0.3 (0.1–0.4)	1.2	0.2 (0.1–1.5)

* – the most frequent values of fatty acid content are indicated in brackets

Table 2. Indicators of biological efficacy of fats and oils

Item	Ratio				
	MUFA : PUFA : SFA	PUFA : SFA	C _{18:2} : C _{18:1}	C _{18:2} : C _{18:3}	ω 6 : ω 3
Ideal fat	1 : 1 : 1	0.2–0.4	>0.25	>0.7	4 : 1
Beef fat	1 : 0.15 : 1.1	0.15	0.12	9.5	15 : 1
Pork fat	1 : 0.28 : 1.02	0.27	0.2	9.7	12 : 1
Lamb fat	1 : 0.16 : 1.1	0.15	0.12	9.75	7 : 1
Chicken fat	1 : 0.27 : 0.8	0.3	0.25	15.5	6 : 1
Butter	1 : 0.35 : 2.25	0.15	0.16	2.4	7 : 1
Bearded seal fat	1 : 0.28 : 0.5	0.5	0.12	1.7	1 : 3
Ringed seal fat	1 : 0.24 : 0.45	0.52	0.08	1.7	1 : 4
Anchovy oil	1 : 0.3 : 0.5	0.57	0.05	1.5	1 : 3
Sunflower oil	1 : 1.4 : 0.3	4.5	1.4	250	500 : 1
Soybean oil	1 : 2.7 : 0.6	4.7	2.4	7.3	35 : 1
Cocoa oil	1 : 0.3 : 7	0.05	0.03	8	5 : 1
Rapeseed oil	1 : 0.05 : 0.1	2.6	0.2	1.5	10 : 1
Linseed oil	1 : 2.0 : 0.6	3.0	0.75	0.6	85 : 1
Olive oil	1 : 0.1 : 0.4	0.26	0.08	5	9 : 1

From the data in Table 1, natural lipids contain a wide range of fatty acids, but the main constituents are palmitic, stearic and oleic fatty acids that comprise together up to 2/3 of all the acids present. The biological (nutritional) value of fats and oils can be estimated taking into account the data in Table 2.

From the data in Table 2, the significant amounts of the most valuable PUFAs are contained in vegetable oils, and the most optimal ratios of fatty acids are in lipids of seafood, pork fat, and linseed oil.

Almost all fats and oils are used in foods, except for rapeseed oil, whose fatty acid composition is the most unfavorable for human nutrition. Rapeseed oil is used mainly for technical purposes for processing into biodiesel [15,16].

Consumption of fats in nutrition supposes their biochemical transformation in the digestive tract. Internal enzymes of living organisms carry out enzymatic degradation of fats, and released fatty acids are used as “structural elements” for building biostructures necessary for the organism [17,18,19].

A lot of enzymes are involved in the process of lipid uptake, in particular pepsin and trypsin [3,18].

In the tissues of humans, animals and microorganisms, there are also important enzymes, lipases (EC number 3.1.1.3), breaking down the lipids and regulating their distribution during metabolism.

The use of natural mechanisms makes it possible to regulate the biological value of fats by their transesterification and the formation of new lipid products with improved fatty acid composition [20,21,22,23].

For these purposes, for example, beef fat may be used, which does not have the optimal fatty acid composition. When performing the transesterification process in the presence of enzymes, animal fat with a low content of free fatty acids (acid value less than 4 mg KOH/g) is usually

used. As mentioned above, in the composition of natural lipids, fatty acids are bound to triglycerides. Under the influence of internal enzymes and other factors, in the native state and during storage, some of the fatty acids are released and remain in a free state in the adipose tissue. Their amount is evaluated with acid-base titration by determining the acid value expressed in mg KOH/g [5,24,25]. According to regulatory requirements, edible fats should not exceed the value of 4 mg KOH/g.

An official enzyme preparation LIPAZINE® obtained in the V.M. Gorbatov Federal Research Center for Food Systems may be used as preparation with lipase activity. It is a polypeptide fraction isolated from pork pancreas by fractionation in the presence of ammonium sulfate followed by dialysis and freeze-drying. It has a lipolytic activity of more than 4000 U/mg (1 unit of activity corresponds to the amount of enzyme releasing 1 μmol of fatty acids from 40% emulsion of olive oil stabilized in the presence of 0.5% polyvinyl alcohol at 37 °C in Tris buffer with pH of 9.0) [26,27,28].

For analytical purposes, it is possible to use pancreatic lipase from Serva (Germany) with a molecular weight of 50 kDa, specific activity of 13 U/mg (here 1 unit of activity corresponds to the amount of enzyme releasing 1 μmol of oleic acid per minute from a 50% olive oil emulsion stabilized in the presence of 8 mg/ml sodium taurocholate at 37 °C in Tris/NaCl buffer at pH 9.2), and an aqueous (2:3) suspension of pork pancreas preserved in the presence of 2.5% ethanol. Instead of native pancreas suspension, it is also possible to use PANCREATIN® with a proteolytic activity of 300 U/g, which is a purified and dried pork pancreas [29,30,31].

Figure 1 shows the dependence of acid value change on the time of exposure to pancreatin and other enzymes. The nature of the dependence confirms the presence of lipo-

lytic activity compared to the beef fat used. Pancreatin is known to have a poly-enzymatic action, and the pancreas itself cleavages virtually all biopolymer structures, including proteins, carbohydrates and lipids [30].

It is interesting that, as follows from the enzymatic degradation of animal fat given in Figure 1, in vitro process under the conditions described terminates within 3 to 6 hours, which roughly corresponds to the digestive process duration in mammals in vivo.

Optimum conditions for the biochemical transformation of lipids in vitro in the presence of enzymes may be considered as follows: 10–50 % water/oil emulsion of any natural fat or oil in aqueous or aqueous-salt medium, concentration of impurity salts up to 0.1 M, pH 8.0 to 8.5, temperature 50–60 °C, enzyme: substrate ratio depending on the specific lipase activity of the enzyme preparation used is 1:5 to 1:10 [30,32]. Under these conditions, it is possible to achieve high values of lipid transformation.

Biochemical lipid transformation by enzymes is a multi-stage process and proceeds according to the mechanism of a reversible biochemical reaction. First, one fatty acid is removed from triglyceride to form diglyceride followed by another fatty acid removal to form monoglyceride. Finally, the last fatty acid residue is removed to give pure glycerol and free fatty acids. All reactions at all stages are reversible, i.e. the release of fatty acid residue may be accompanied by the addition of another fatty acid. In practice, due to such a complex mechanism, the degree of transformation usually does not exceed 50 %. In this case, to solve the problem of yield increasing, it is necessary to use special methods of chemical balance shifting according to the Le Chatelier principle, for example, by removing the products from the reaction medium.

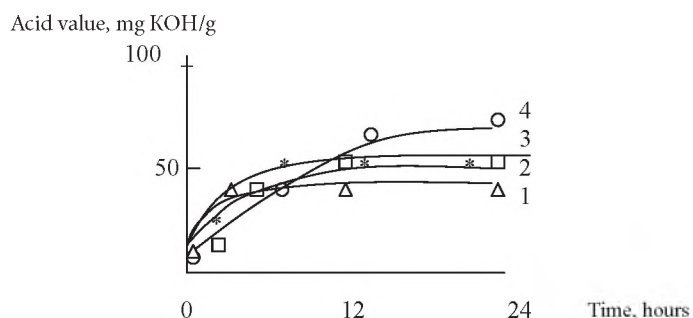


Figure 1. Dependence of the acid value change in enzymatic hydrolysis of 10 % beef fat emulsion on the treatment time at 50 °C, pH 8.0 and enzyme: substrate ratio of 1:8 in the presence of: 1 — lipazine, 2 — Serva lipase, 3 — pancreatin, 4 — pancreas suspension

It is reasonable to use a reversible reaction for the modification of natural fats with a non-optimal fatty acid composition.

Thus, to obtain special functional lipid products, it is reasonable to perform a joint enzymatic treatment of a mixture containing expensive animal fats, e.g. beef fat, with cheap vegetable oils, e.g. sunflower oil, which may lead to obtaining a lipid product with more favorable fatty acid composition [24,33].

Composition evaluation of the fatty acid fraction released from beef fat as a result of lipase treatment shows that saturated fatty acids, in particular about 40 % of palmitic and stearic acids, are predominantly released into the solution. The change in unsaturated fatty acid content under the effect of enzymes was less significant, in particular only 15 % of the oleic acid contained was released.

Thus, the use of animal lipases may be quite promising for modifying the fatty acid composition of low-grade fats with subsequent correction to optimal content, e.g. by transesterification [21,25].

The hydrolytic degradation of natural lipids in food circulation is the most important way of realizing the general significance and role of fats and oils as energy accumulators in the cells of living organisms. It is possible to directly use the chemical structure of lipids to obtain important technical products, i.e. liquid motor fuel from renewable raw materials such as all natural lipids.

From the literature it is known that the natural lipids contained in agricultural raw materials may be completely transformed into free fatty acids in the presence of acid-base catalysts. Free fatty acids are then converted into methyl esters for subsequent combustion in technical devices. This process, as well as enzymatic treatment, proceeds with insufficient yield due to the multistage nature and the inhibitory effect of water and biopolymers contained in raw materials [34,35].

A large amount of waste of animal origin at meat processing plants allows to consider animal fat waste as a promising raw material for obtaining high-energy products that can be used both as additives to mineral fuels and separately as an effective fuel, e.g. in small power plants and mini boiler houses [36].

Researchers concluded that vegetable oils, as well as waste of animal fat processing, are promising materials to use as alternative fuels for diesel engines. The use of raw vegetable oil may lead to technical problems associated with engine operation. Increased viscosity and low volatility of vegetable oils lead to large deposits, coking in the injector and sticking of the piston ring. These undesirable effects can be reduced or eliminated by esterification of fats and oils to form monoalkyl esters, a mixture of which is called biodiesel fuel [37,38,39,40].

Biotransformation of lipid raw material provides a viscosity of fuel close to the viscosity of conventional diesel fuel. Biodiesel attracts increased attention as an alternative, non-toxic, biodegradable and renewable product. Its properties have some differences depending on the type of raw material and alcohol used, however, it can always be used as a direct substitute for diesel fuel from petroleum products [41].

Despite its attractive properties, biodiesel from edible vegetable oils and animal fats cannot compete with diesel fuel from oil in terms of its economic indicators. However, today there is a large quantity of low-value oils and animal fats, e.g. wastes from restaurants, catering and food indus-

try enterprises that can be transformed to biodiesel. The main problem with the processing of such oils and fats is that they contain many free fatty acids that cannot simply be transformed into biodiesel using the traditional alkaline catalyst based on KOH [36].

In the meat industry, the process of animal fat neutralizing is performed to lower the acid value. It is carried out by adding a solution of caustic or calcined soda to form soap, which causes significant losses of raw materials [5]. Treatment with sulfuric acid makes it possible to eliminate these losses and obtain monoalkyl esters due to the transformation of free fatty acids. As processed raw materials, it is possible to use technical tallow (TT) containing 5, 20 and 40% free fatty acids (FFA) and about 0.2% water. For esterification, it is possible to use methyl alcohol (99.9%) or absolute ethyl alcohol (99.5%) in the presence of concentrated sulfuric acid. Fatty acid composition for samples of three types of lipid raw materials with different content of FFA is presented in Table 3.

Table 3. The main fatty acid composition of lipid raw materials with high content of free fatty acids

Fatty acid	Fatty acid composition, %							Total saturated fatty acids, %
	C 14:0	C 16:0	C 16:1	C 18:0	C 18:1	C 18:2	C 18:3	
TT with 5% FFA	1.7	17.3	1.9	15.6	42.5	9.2	0.4	34.6
TT with 20% FFA	2.4	23.2	3.8	13.0	44.3	7.0	0.7	38.6
TT with 40% FFA	1.7	22.8	3.1	12.5	42.4	12.1	0.8	37.0

Studies show [38,39] that the optimal FFA content limit in raw materials should be not more than 1 mg KOH/g (0.5% free fatty acids), because at higher contents, FFA actively interact with alkaline catalyst causing losses due to the parallel formation of soap by the reaction: $\text{FFA} + \text{KOH} = \text{potassium salt of fatty acids (soap)} + \text{water}$. It should be noted that when using fat material of animal origin, the capacity to form emulsions is higher in comparison with raw materials of vegetable origin. An increase in alkaline catalyst concentration for neutralizing FFA causes the formation of very stable emulsion.

Table 4. The effect of the catalyst amount and reaction time on the decrease in the acid value using methanol (methanol: fat ratio 9:1)

Reaction time, min	5% FFA, mg KOH/g			20% FFA, mg KOH/g			40% FFA, mg KOH/g	
	0% H ₂ SO ₄	5% H ₂ SO ₄	15% H ₂ SO ₄	0% H ₂ SO ₄	5% H ₂ SO ₄	15% H ₂ SO ₄	5% H ₂ SO ₄	15% H ₂ SO ₄
0	11.30	11.30	11.30	41.28	41.28	41.28	91.20	91.20
1	9.04	3.54	3.42	39.05	15.93	15.85	28.33	21.76
15	6.88	0.93	0.68	38.00	11.40	5.76	25.00	18.06
30	4.97	—	—	36.20	8.30	3.53	20.43	15.63
45	3.02	—	—	34.07	3.98	1.50	19.22	11.12
60	1.50	—	—	33.15	1.77	0.70	18.30	7.15
75	0.83	—	—	32.35	1.24	—	17.09	3.76
90	—	—	—	30.87	0.56	—	15.68	1.02

Acid catalysts are too slow and provide too low transformation to be used to transform animal and vegetable triglycerides to biodiesel, because this process requires a large (up to 20:1) excess of alcohol and a long reaction time (up to 5–10 h) (Figure 2).

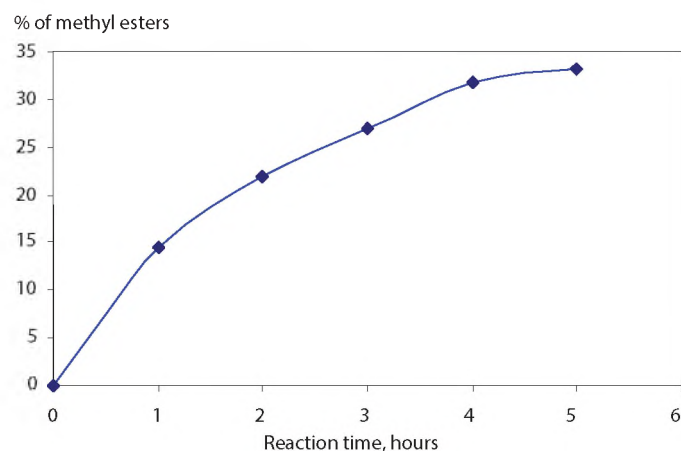


Figure 2. Processing of animal fat with 20% FFA in the presence of methyl alcohol with molar ratio of 20:1 and 5% concentrated sulfuric acid at 65°C

However, acid catalysts are sufficiently effective to convert free fatty acids to esters, and as a result, their use is technically feasible.

Sulfuric acid treatment allows to reduce acid value of fat mixture to a level significantly lower than 2 mg KOH/g, which in future may increase the effectiveness of alkaline catalyst. This is due to the reaction development of free fatty acid esterification: $\text{FFA} + \text{methanol} = \text{methyl esters of fatty acids (biodiesel)} + \text{water}$, which is fairly effective in the presence of 5–10% sulfuric acid.

The molar ratio of monohydric aliphatic alcohol to fatty raw material is one of the most important factors affecting the reaction rate. Using a lower molar ratio of alcohol to fat, less than 6:1, does not allow to lower the acid values to the required values. For a higher conversion rate of FFA to esters, it is possible to increase the molar ratio of alcohol from 10:1 to 30:1 depending on the type of alcohol, but this method is not cost-efficient. The optimum molar ratio is 9:1.

The effect of the catalyst amount on the acid value during 90 minutes of the experiment is shown in Table 4, for

Table 5. The effect of the catalyst amount and reaction time on the decrease in the acid value using ethanol (ethanol: fat ratio 9:1)

Reaction time, min	5% FFA		20% FFA		40% FFA	
	5% H ₂ SO ₄	15% H ₂ SO ₄	5% H ₂ SO ₄	15% H ₂ SO ₄	5% H ₂ SO ₄	15% H ₂ SO ₄
0	11.30	11.30	41.28	41.28	91.20	91.20
1	3.29	3.04	8.64	8.03	12.35	10.22
15	0.74	0.51	7.01	5.02	11.85	8.45
30	—	—	5.62	2.94	10.00	6.57
45	—	—	4.23	0.72	9.04	5.05
60	—	—	3.06	—	8.12	4.43
75	—	—	1.00	—	7.40	2.34
90	—	—	—	—	7.09	0.62

molar ratio of methanol to raw material of 9:1. It is seen, that with zero amount of catalyst, the acid value achieved optimal results at the end of the experiment only when processing fat with 5% FFA. However, in the presence of the catalyst, a rapid decrease in the acid value occurs, which was observed immediately after the addition of methanol and sulfuric acid solution to raw material with high FFA content. The acid value for raw materials with 20% FFA may be reduced from 41 to 0.56 mg KOH/g for 90 minutes with 5% of acid catalyst and to 0.7 mg KOH/g for 60 minutes with 15% of acid catalyst. For raw materials with 40% FFA, the acid value may be reduced from 90 to 15 mg KOH/g for 90 minutes with 5% of acid catalyst. When 15% H₂SO₄ is used, the acid value can quickly reach the target value of 1.0 mg KOH/g.

The type of alcohol used affects the results of esterification of fatty acids, since the replacement of toxic methanol by a relatively safe ethanol is highly desirable for practical use (Table 5). A faster decrease in the acid value with ethanol may be due to a higher reaction temperature and a higher solubility of ethanol in fats and esters. The final acid values for ethanol reaction with TT containing 40% FFA are usually lower than for methanol.

For the full transformation of FFA derived from animal lipids, a multistage process is necessary. At the end of each stage lasting for 0.5 hours, the reaction mixture must be left to settle for 0.5 to 2 hours and the fraction of alcohol with water is to be removed. The process requires three to four repetitions. For raw materials with 5% FFA, a single-stage process lasting 15 minutes with 5% acid catalyst is sufficient. For raw materials with 20% FFA, the most optimal is two-stage esterification for 30 minutes with 15% acid catalyst or three-stage esterification for 30 minutes with 5% acid catalyst. For raw materials with 40% FFA, the most optimal option is a three-stage esterification for 30 minutes with 15% acid catalyst decreasing FFA to the desired level for further processing [42].

After the acid value for TT with a high content of free fatty acids decreases to less than 2 mg KOH/g during the multistage treatment, it is possible to continue the process in the presence of 1% alkali using methanol or ethanol with molar ratio of 6:1 at a temperature close to alcohol boiling

point at atmospheric pressure. The yield of the process is shown in Table 6.

Table 6. The yield of monoalkyl esters derived from raw materials with a high content of free fatty acids

Raw material	Yield %
<i>Ethanol</i>	
5% FFA	93
15% FFA	77
40% FFA	60
<i>Methanol</i>	
5% FFA	95
15% FFA	80
40% FFA	65

The use of various alcohols in combination with wastes of lipid raw materials of various origins makes it possible to transform this type of renewable raw material into technical products. The origin of raw materials does not affect the mechanism of biochemical transformation, since varying the conditions of the process allows to obtain acceptable results. Alkyl esters may be converted to mixtures of fatty acids isolated both from vegetable and animal/fish sources. The optimal conditions for three- to four-stage transformation are: temperature 65 to 75 °C, sulfuric acid concentration 1 to 5% of raw material weight, alcohol to raw material ratio 5:1 to 20:1, the duration of a stage 0.5 to 2 hours. The specified parameters allow to receive biofuel from natural lipids with high enough yield.

Conclusions

Thus, a brief discussion of the chemical and biochemical transformation of natural lipids shows that it is possible to perform these processes either with simulation of the natural conditions of living systems in vivo by performing enzymatic in vitro processing or with advanced lipid transformation according to the laws of classical organic chemistry.

The transition to a highly effective and environmentally friendly agro- and aquaculture, the development and implementation of systems for the rational use of chemical and biological protection tools for agricultural plants and animals, the storage and effective processing of agricultur-

al products, the creation of safe and quality food products, including functional ones, are nowadays among the high priority aspects determined in the Strategy of the Russian Federation's scientific and technological development. Therefore, a review of the conditions for the process of natural lipid biochemical transformation in the presence of enzymes shows that there is the possibility of controlled transesterification of fats, which in practice allows to per-

form biocorrection of the lipid chemical composition in order to obtain products with a fully balanced fatty acid composition, which is not characteristic of the most fats and oils. Such products may be used as functional, therapeutic and protective ones.

Advanced processing of fats and oils by complete degradation allows to receive technical products with the possibility of their use in fuel systems.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Нечаев, А.П., Траубенберг, С.Е., Кочеткова, А.А., Колпакова, В.В., Витол, И.С., Кобелева, И.С. (2015). Пищевая химия. СПб, Гиорд. — 642 с. ISBN97-5-98879-196-6.
2. Энциклопедический словарь. Мясная промышленность. (2015). Под ред. А.Б. Лисицына. М, ВНИИМП. — 246 с. ISBN978-5-901768-26-6.
3. Иванкин, А.Н., Неклюдов, А.Д., Вострикова, Н.Л. (2011). Биологически активные соединения природного происхождения. Saarbrücken, Lambert Academic Publishing. — 488 с. ISBN: 9783844356878.
4. Никитина, М.А., Захаров, А.Н., Насонова, В.В., Лисицын, А.Б. (2017). Моделирование как метод научного познания сложных мясных систем. *Теория и практика переработки мяса*, 2(3), 66–78.
5. Лисицын, А.Б., Иванкин, А.Н., Неклюдов, А.Д. (2002). Методы практической биотехнологии. М, ВНИИМП.—402 с.
6. Лисицын, А.Б., Никитина, М.А., Захаров, А.Н., Сусь, Е.Б., Насонова, В.В. (2016). Моделирование качества мясной продукции. *Пищевая промышленность*, 10, 50–54.
7. Lisitsyn, A.B., Kriger, O.V., Mitrokhin, P.V. (2016). Study of chemistry and hydrolysates drying parameters of feather-downy raw material. *Foods and Raw Materials*, 4(1), 44–50.
8. Вострикова, Н.Л., Куликовский, А.В., Иванкин, А.Н., Беляков, В.А., Тарасов, С.М. (2018). Обзор биохимических особенностей получения пищи на основе современных пищевых систем. *Все о мясе*, 1, 10–15.
9. Неклюдов, А.Д., Иванкин, А.Н. (2007). Коллаген: получение, свойства и применение. М, ГОУ ВПО МГУЛ.—336 с. ISBN5-8135-0376
10. Иванкин, А.Н. (2007). Жиры в составе современных мясных продуктов. *Мясная индустрия*, 6, 8–13.
11. Neklyudov, A.D., Ivankin, A.N., Berdutina, A.V. (2000). Properties and uses of protein hydrolysates. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 36(5), 452–459.
12. Van Meer, G., Voelker, D.R., Feigenson, G.W. (2008). Membrane lipids: where they are and how they behave. *Nature Reviews. Molecular Cell Biology*, 9(2), 24–112.
13. О'Брайен, Р. (2007). Жиры и масла. Производство, состав и свойства, применение. СПб, Профессия.—752 с.
14. Иванкин, А.Н., Олиференко, Г.Л., Куликовский, А.В., Чернуха, И.М., Семенова, А.А., Спиридонов, К.И., Насонова, В.В. (2016). Определение ненасыщенных жирных кислот с мигрирующей двойной связью в сложных биологических матрицах методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным и масс-спектрометрическим детектированием. *Журнал аналитической химии*, 71(11), 1188–1195.
15. Ivankin, A.N., Kulikovskii, A.V., Vostrikova, N.L., Chernuha, I.M. (2014). Cis- and trans- conformational changes of bacterial fatty acids in comparison with analogs of animal and vegetable origin. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 50(6), 668–674.
16. Патент 2385900. Способ получения жидкого биотоплива/ Бабурина М.И., Горохов Д.Г., Иванкин А.Н. (2010). Оpubл. 2010. Бюл. № 10.
17. Бабурина, М.И., Горохов, Д.Г., Иванкин, А.Н. (2010). Производство биодизельного топлива из жирослама и отработанных фритторных жиров. *Мясная индустрия*, 3, 64–65.
18. German, A.V., Neklyudov, A.D., Ivankin, A.N., Berdutina, A.V. (2002). Kinetics of hydrolysis of animal fat by pancreatic lipase. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 38(6), 517–520.
19. Иванкин, А.Н., Неклюдов, А.Д. (2002). Экологические основы биотехнологических процессов. М, МГУЛ.—404 с.
20. Иванкин, А.Н., Горбунова, Н.А. (2009). Биоактивные нанокомпоненты в мясных продуктах. *Мясные технологии*, 11, 36–39.
21. Ivankin, A.N., Vostrikova, N.L. (2012). Biochemical transformations of lipide and carbohydrate-protein nano complex in liquid foodstuff. *International Journal of Food Science and Nutrition Engineering*, 2 (3), 27–32.
22. Устинова, А.В., Тимошенко, Н.В. (1997). Мясные продукты для детского питания. М, ВНИИМП.—251 с.
23. Neklyudov A.D., Ivankin A.N. (2002). Biochemical processing of fats and oils as well as lipid products with improved biological and physicochemical properties: a review. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 38(5), 399–409.
24. Неклюдов, А.Д., Иванкин, А.Н., Бердудина, А.В. (2003). Основы биохимической переработки животного и комбинированного сырья. — М, ВНИИМП.—116 с.
25. AL-Jawadi, A., Moussa, H., Ramalingam, L., Dharamawardhane, S., Gollahon, L., Gunaratne, P., Layeequr Rahman, R., Moustaid-Moussa, N. (2018). Protective properties of n-3 fatty acids and implications in obesity-associated breast cancer. *The Journal of Nutritional Biochemistry*, 53, 1–8.
26. Ravindran, V., Tancharoerat, P., Zaefarian, F., Ravindran, G. (2016). Fats in poultry nutrition: Digestive physiology and factors influencing their utilization. *Animal Feed Science and Technology*, 213, 1–21.
27. Иванкин, А.Н. Неклюдов, А.Д. Бердудина, А.В. Карпо, Б.С. Миталева, С.И. Евстафьева Е.А. (2000). Перспективы переработки пищевых жиров методом фракционирования. *Международная научно-практическая конференция, посвященная памяти Василия Матвеевича Горбатова М, ВНИИМП*, 258–262.
28. Липазин. Временная фармакопейная статья. ВФС 42–2817–96.
29. Lisitsin, A.B., Ivankin, A.N., Chernuha, I.M., Yushina, Yu. K. (2010). Specifics of lipid composition of animal raw materials. *Proceedings of the 56th International Congress of Meat Science and Technology, Jeju, Korea*. D028
30. Иванкин, А.Н., Илюхина, Р.В. (2001). О биотехнологической переработке низкоценных животных жиров. *Мясная индустрия*, 5, 46–47.
31. Díaz, M.T., Álvarez, I., De la Fuente, J., Sañudo, C., Campo, M.M., Oliver, M.A., Font, F.M., Montossi, F., San Julián, R., Nute, G.R., Cañeque, V. (2005). Fatty acid composition of meat from typical lamb production systems of Spain, United Kingdom, Germany and Uruguay. *Meat Science*, 71(2), 256–263.
32. Neklyudov, A.D., Ivankin, A.N., Baburina, M.I. (1998). Production and properties of pancreatin immobilized on carboxymethylcellulose. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 34(1), 57–61.
33. Любецкая, Т.Р., Бронникова, В.В., Прошина, О.П., Фадеев, Г.Н., Болдырев, В.С., Иванкин, А.Н. (2017). Цис-, транс-изомеризация бинарных смесей жиров растительного и животного происхождения. *Все о мясе*, 6, 52–55.
34. Chou, C.C., Tzeng, P.S., Wang, G.J., Su, Y.H., Chiang, C.J., Ku, Y.Y. (2014). Numerical study of a turbo-charged common-rail diesel engine fueled with various biodiesel blends. *Energy Procedia*. 61. 1146–1149.
35. Gonçalves, M., Rodrigues, R., Galhardo, T.S., Carvalho, W.A. (2016). Highly selective acetalization of glycerol with acetone to solketal over acidic carbon-based catalysts from biodiesel waste. *Fuel*, 181, 46–54.
36. Иванкин, А.Н., Болдырев, В.С., Жилин, Ю.Н., Олиференко, Г.Л., Бабурина, М.И., Куликовский А.В. (2017). Макрокинетическая трансформация природных липидов для получения моторного топлива. *Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Серия: Естественные науки*, 5(74), 95–108.
37. Иванкин, А.Н., Бабурина, М.И., Горбунова, Н.А., Неклюдов, А.Д. (2008). Экологическая система получения биотоплива из

липидсодержащих отходов сельскохозяйственного производства. *Экологические системы и приборы*, 6, 57–59.

38. Eguchi, S., Kagawa, S., Okamoto, S. (2015). Environmental and economic performance of a biodiesel plant using waste cooking oil. *Journal of Cleaner Production*, 101, 5369, 245–250.

39. Bozbas, K. (2008). Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(2), 542–552.

40. Горохов, Д.Г., Бабурина, М.И., Иванкин, А.Н., Прошина, О.П. (2010). Жидкое биотопливо из растительного и животного

сырья. Технические и экономические аспекты. *Вестник московского государственного университета леса – Лесной вестник*, 4, 74–78.

41. Лисицын, А.Б., Липатов, Н.Н., Кудряшов, Л.С., Алексахина, В.А., Чернуха, И.М. (2004). Теория и практика переработки мяса. М, ВНИИМП, 2004. – 378 с. ISBN: 5–901768–14–0

42. Горохов, Д.Г., Бабурина, М.И., Иванкин, А.Н. (2008). Биодизельное топливо из животных жиров. *Мясная индустрия*, 11, 60–63.

REFERENCES

- Nechaev, A.P., Traubenberg, S.E., Kochetkova, A.A., Kolpakova, V.V., Vitol, I.S., Kobeleva, I.S.. (2015). Food Chemistry. St. Petersburg: Giorde. – 642 p. ISBN97–5–98879–196–6. (In Russian)
- Collegiate Dictionary. Meat industry. (2015) Ed. A.B. Lisitsin. M: VNIIMP. – 246 с. ISBN978–5–901768–26–6. (In Russian)
- Ivankin, A.N., Neklyudov, A.D., Vostrikova, N.L. (2011). Biologically active compounds of natural origin. Saarbrücken: Lambert Academic Publishing. – 488 p. ISBN: 9783844356878. (In Russian)
- Nikitina, M.A., Zakharov, A.N., Nasonova, V.V., Lisitsyn, A.B. (2017). Modeling as a method of scientific knowledge of complex meat systems. *Theory and practice of meat processing*, 2(3), 66–78. (In Russian)
- Lisitsyn, A.B., Ivankin, A.N., Neklyudov, A.D. (2002). Methods of practical biotechnology. M: VNIIMP. – 402 p. (In Russian)
- Lisitsyn, A.B., Nikitina, M.A., Zakharov, A.N., Sus', E.B., Nasonova, V.V. (2016). Modeling of Meat Products the Quality. *Food industry*, 10, 50–54. (In Russian)
- Lisitsyn, A.B., Kriger, O.V., Mitrokhin, P.V. (2016). Study of chemistry and hydrolysates drying parameters of feather-downy raw material. *Foods and Raw Materials*, 4(1), 44–50.
- Vostrikova, N.L., Kulikovskii, A.V., Ivankin, A.N., Belyakov, V.A., Tarasov, S.M. (2018). Review of biochemical features of food production based on modern food systems. *Vsyo o myase*, 1, 10–15. (In Russian)
- Neklyudov, A.D., Ivankin, A.N. (2007). Collagen: production, properties and application. M: MGUL. – 336 p. ISBN5–8135–0376 (In Russian)
- Ivankin, A.N. (2007). Fats in the composition of modern meat products. *Meat industry*, 6, 8–13. (In Russian)
- Neklyudov, A.D., Ivankin, A.N., Berdutina, A.V. (2000). Properties and uses of protein hydrolysates. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 36(5), 452–459.
- Van Meer, G., Voelker, D.R., Feigenson, G.W. (2008). Membrane lipids: where they are and how they behave. *Nature Reviews. Molecular Cell Biology*, 9(2), 24–112.
- O'Brien, R. (2007). Fats and oils. Production, composition and properties, application. St. Petersburg: Profession. – 752 p. (In Russian)
- Ivankin, A.N., Oliferenko, G.L., Kulikovskii, A.V., Chernuha, I.M., Semenova, A.A., Spiridonov, K.I., Nasonova, V.V. (2016). Determination of unsaturated fatty acids with a migrating double bond in a complex of matrices by gas chromatography with flame ionization and mass spectrometry detection. *Journal of Analytical Chemistry*, 71(11), 1131–1137.
- Ivankin, A.N., Kulikovskii, A.V., Vostrikova, N.L., Chernuha, I.M. (2014). Cis- and trans-conformational changes of bacterial fatty acids in comparison with analogs of animal and vegetable origin. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 50(6), 668–674.
- Baburina M.I., Gorokhov D.G., Ivankin A.N. Method for obtaining liquid biofuel. Patent RF, no. 2385900? 2010. (In Russian)
- Baburina, M.I., Gorokhov, D.G., Ivankin, A.N. (2010). Production of biodiesel from grease and waste fats. *Meat industry*. 3, 64–65. (In Russian)
- German, A.B., Neklyudov, A.D., Ivankin, A.N., Berdutina, A.V. (2002). Kinetics of hydrolysis of animal fat by pancreatic lipase. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 38(6), 517–520.
- Ivankin, A.N., Neklyudov, A.D. (2002). Ecological bases of biotechnological processes. M: MGUL. – 404 p. (In Russian)
- Ivankin, A.N., Gorbunova, N.A. (2009). Bioactive nanocomponents in meat products. *Meat technologies*, 11, 36–39. (In Russian)
- Ivankin, A.N., Vostrikova, N.L. (2012). Biochemical transformations of lipide and carbohydrate-protein nano complex in liquid foodstuff. *International Journal of Food Science and Nutrition Engineering*, 2(3), 27–32.
- Ustinova, A.V., Timoshenko, N.V. (1997). Meat products for baby nutrition. Moscow: VNIIMP. – 251 p. (In Russian)
- Neklyudov A.D., Ivankin A.N. (2002). Biochemical processing of fats and oils as well as lipid products with improved biological and physicochemical properties: a review. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 38(5), 399–409.
- Neklyudov, A.D., Ivankin, A.N., Berdutina, A.V. (2003). Basics of biochemical processing of animal and combined raw materials. M: VNIIMP. – 116 p. (In Russian)
- AL-Jawadi, A., Moussa, H., Ramalingam, L., Dharamawardhane, S., Gollahon, L., Gunaratne, P., Layeequr Rahman, R., Moustaid-Moussa, N. (2018). Protective properties of n-3 fatty acids and implications in obesity-associated breast cancer. *The Journal of Nutritional Biochemistry*, 53, 1–8.
- Ravindran, V., Tancharoenrat, P., Zaefarian, F., Ravindran, G. (2016). Fats in poultry nutrition: Digestive physiology and factors influencing their utilization. *Animal Feed Science and Technology*, 213, 1–21.
- Ivankin A.N. Neklyudov A.D., Berdutin A.V., Karpo B.S., Mitalova S.I., Evstafieva E.A. (2000). Perspectives of processing of food fats by the method of fractionation. *International scientific and practical conference dedicated to the memory of Vasily Matveyevich Gorbatov*. M: VNIIMP, 258–262. (In Russian)
- Lipazine. Pharmacopeial article. No. 42–2817–96. (In Russian)
- Lisitsin, A.B., Ivankin, A.N., Chernuha, I.M., Yushina, Yu. K. (2010). Specifics of lipid composition of animal raw materials. *Proceedings of the 56th International Congress of Meat Science and Technology, Jeju, Korea, D028*.
- Ivankin, A.N., Ilyukhina, R.V. (2001). About biotechnological processing of low-value animal fats. *Meat industry*, 5, 46–47. (In Russian)
- Díaz, MT, Álvarez, I., De la Fuente, J., Sañudo, C., Campo, MM, Oliver, MA, Font, FM, Montossi, F., San Julián, R., Nute, GR, Cañeque, V. (2005). Fatty acid composition of meat from typical lamb production systems of Spain, United Kingdom, Germany and Uruguay. *Meat Science*, 71(2). 256–263.
- Neklyudov, A.D., Ivankin, A.N., Baburina, M.I. (1998). Production and properties of pancreatin immobilized on carboxymethylcellulose. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 34 (1), 57–60.
- Lyubetskaya, T.R., Bronnikova, V.V., Proshina, O.P., Fadeev, G.N., Boldyrev, V.S., Ivankin, A.N. (2017). Cis-, trans-isomerization of binary mixtures of fats of vegetable and animal origin. *Vsyo o myase*, 6, 52–55. (In Russian)
- Chou, C.C., Tzeng, P.S., Wang, G.J., Su, Y.H., Chiang, C.J., Ku, Y.Y. (2014). Numerical study of a turbo-charged common-rail diesel engine fueled with various bio-diesel blends. *Energy Procedia*, 61, 1146–1149.
- Gonçalves, M., Rodrigues, R., Galhardo, T.S., Carvalho, W.A. (2016). Highly selective acetalization of glycerol with acetone to solketal over acidic carbon-based catalysts from biodiesel waste. *Fuel*, 181, 46–54.
- Ivankin, A.N., Boldyrev, V.S., Zhilin, Yu.N., Oliferenko, G.L., Baburina, M.I., Kulikovskii A.V. (2017). Macrokinetic transformation of natural lipids for motor fuels production *Herald of the Bauman Moscow State Technical University. Series Natural Sciences*, 5, 95–105. (In Russian)
- Ivankin, A.N., Baburina, M.I., Gorbunova, N.A., Neklyudov, A.D. (2008). The ecological system of production of a biofuel from oil containing waste of agriculture *Ecological systems and devices*, 6, 57–59. (In Russian)
- Eguchi, S., Kagawa, S., Okamoto, S. (2015). Environmental and economic performance of a biodiesel plant using waste cooking oil. *Journal of Cleaner Production*, 101, 5369, 245–250.
- Bozbas, K. (2008). Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(2), 542–552.
- Gorokhov, D.G., Baburina, M.I., Ivankin, A.N., Proshina, O.P. (2010). Liquid biofuel from vegetable and animal raw materials. Technical and economic aspects. *Forestry Bulletin*, 4, 74–78.

41. Lisitsyn, A.B., Lipatov, N.N., Kudryashov, L.S., Aleksakhina, V.A., Chernukha, I.M. (2004). Theory and practice of meat processing. M: VNIIMP.—378 p. ISBN: 5-901768-14-0 (In Russian)

42. Gorohov, D.G., Baburina, M.I., Ivankin, A.N. (2008). Biodiesel fuel from animal fats. *Meat industry*, 1.1, 60-64. (In Russian)

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Принадлежность к организации

Бабурина Марина Ивановна — кандидат биологических наук, ведущий научный сотрудник, Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН
109316, г. Москва, ул. Талалихина, 26
Тел.: +7-495-676-98-91
E-mail: m.baburina@fncps.ru

Вострикова Наталия Леонидовна — кандидат технических наук, заведующий лабораторией «Научно-методические работы, биологические и аналитические исследования», Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН
109316, г. Москва, ул. Талалихина, 26
Тел.: +7-495-676-79-81
E-mail: n.vostrikova@fncps.ru

Иванкин Андрей Николаевич — доктор химических наук, профессор, академик МАН ВШ, заведующий кафедрой химии, Московский государственный технический университет (национальный исследовательский университет) им. Н.Э. Баумана
141005, г. Мытищи, 1-я Институтская, 1
Тел.: +7-498-687-36-00
e-mail: aivankin@inbox.ru
*автор для переписки

Зенкин Александр Николаевич — магистр, Московский государственный технический университет (национальный исследовательский университет) им. Н.Э. Баумана
105005, Москва, ул. 2-я Бауманская, д. 5
Тел.: +7-495-676-98-91
e-mail: zensanches@mail.ru

Критерии авторства

Ответственность за работу и предоставленные сведения несут все авторы.
Все авторы в равной степени участвовали в этой работе.
Авторы в равных долях имеют отношение к написанию рукописи и одинаково несут ответственность за плагиат.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Поступила 17.07.2018

AUTHOR INFORMATION

Affiliation

Marina I. Baburina — candidate of biological sciences, leading research scientist, V.M. Gorbатов Federal Research Center for Food Systems of Russian Academy of Sciences
109316, Moscow, Talalikhina str., 26
Tel.: +7-495-676-98-91
E-mail: m.baburina@fncps.ru

Natal'ya L. Vostrikova — candidate of technical sciences, head of laboratory Scientific and methodical work, biological and analytical research, V.M. Gorbатов Federal Research Center for Food Systems of Russian Academy of Sciences
109316, Moscow, Talalikhina str., 26
Tel.: +7-495-676-79-81
E-mail: n.vostrikova@fncps.ru

Andrew N. Ivankin — doctor of chemical sciences, professor, academician of the International Higher Education Academy of Sciences, Head of the Department of Chemistry, Bauman Moscow State Technical University
141005, Mitishi, 1-st Institutskaya str., 1
Tel.: +7-498-687-36-00
e-mail: aivankin@inbox.ru
*corresponding author

Aleksandr N. Zenkin — magistr, Bauman Moscow State Technical University
105005, Moscow, Russia, 2 st. Baumanskaya str., 5,
Tel.: +7-495-676-98-91
e-mail: zensanches@mail.ru

Contribution

All authors bear responsibility for the work and presented data.
All authors made an equal contribution to the work.
The authors were equally involved in writing the manuscript and bear the equal responsibility for plagiarism.

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest

Received 12.07.2018