

ISSN 1729 – 7192

Журнал Хроматографического товариства

№ 1 - 4

2011



ТОМ XI

УДК 665.2

ПЕШУК Л.В., РАДЗИЕВСКАЯ И.Г., КИЩЕНКО В.А.¹, ЛЕВЧУК И.В.¹**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЖИРНОКИСЛОТНОГО СОСТАВА ТРАДИЦИОННЫХ И ЭКЗОТИЧЕСКИХ ВИДОВ СЫРЬЯ**

Изучен состав липидных компонентов нетрадиционного мясного сырья. Показаны факторы, влияющие на точность хроматографического определения состава жирных кислот. Сосредоточено внимание на проблеме цис-транс изомерии и возможности идентификации отдельных групп изомеров. Представлен состав жирных кислот наиболее распространенных в мясной промышленности жиров традиционных сельскохозяйственных и экзотических животных, что позволяет использовать приведенные данные в производстве новых мясных продуктов повышенной биологической ценности.

Ключевые слова: жирное сырье, состав жирных кислот, полиненасыщенные жирные кислоты, клиническое влияние, идентификация

Вивчено склад ліпідних компонентів нетрадиційного м'ясної сировини. Показані фактори, що впливають на точність хроматографічного визначення складу жирних кислот. Зосереджено увагу на проблемі цис-транс ізомерії і можливості ідентифікації окремих груп ізомерів. Представлений склад жирних кислот найбільш поширених у м'ясній промисловості жирів традиційних сільськогосподарських та екзотичних тварин, що дозволяє використовувати наведені дані у виробництві нових м'ясних продуктів підвищеної біологічної цінності.

Ключові слова: жирова сировина, склад жирних кислот, поліненасичені жирні кислоти, клінічний вплив, ідентифікація

The fatty-acid composition of lipid components being a part of products has been studied. The factors influencing the result of analytical determination of the content of individual fatty acids are shown. The problem of cis- and trans-isomerism of fats components and prospects for their species identification is discussed. The main correlations of the content of fatty acids, the most characteristic of the specific kinds of the used fats, are presented, which allows their use in production of modern meat products with variable nutritive values. The regulation of fatty acids balance provides the usual products with functional properties.

Key words: fatty materials, composition of fatty acids, polyunsaturated fatty acids, clinical effects, identification

Введение

Развитие пищевой промышленности Украины проходит на фоне жесткой конкуренции производителей в борьбе за потребителя и, соответственно, за собственное выживание на рынке. Это требует значительных усилий в поисках конкурентноспособных направлений и продуктов.

По оценкам экспертов ВООЗ, состояние здоровья людей зависит от способа жизни, в том числе – от питания. Мировой опыт свидетельствует, что нерациональное и несбалансированное питание является одним из факторов риска сердечно-сосудистых и онкологических заболеваний, диабета, остеопороза, кариеса, истощения и других патологических заболеваний, сопровождающихся сокращением продолжительности жизни. По словам академика Д.Ф. Чеботарева, “питание – практически единственное средство, пролонгирующее видовую продолжительность жизни на 25 – 30 лет”.

Сегодня в мире появляется все больше потребителей, отдающих предпочтение экологически безопасным продуктам сбалансированного состава, а не калорийности. Такое отношение соответствует способу жизни современного человека и с успехом реализуется в развитых странах. Ныне в США 94% потребителей осознанно покупают товары только у тех компаний, которые декларируют использование безопасных технологий, и 78% потребителей готовы платить на 50-100% больше за натуральные, полезные для здоровья продукты питания.

В сложившейся ситуации, важным фактором корректировки рациона питания являются специализированные продукты на основе сочетания сырья растительного и животного происхождения, создаваемые с учетом физиологических потребностей организма. Оптимальные пропорции компонентов в питании должны соответствовать пластическим нуждам организма, в котором около 60% воды, 20% жира, 15% белков, 4% макро- и микроэлементов.

Одним из ключевых направлений решения намеченной проблемы является разработка и внедрение продуктов сбалансированного жирнокислотного состава. Химический состав жиров важен для характеристики пищевой ценности конкретного продукта. Химическое строение пищевых жиров представлено смесью триглицеридов $\text{ROCH}_2\text{CH(OR)CH}_2\text{OR}$, где R – остаток жирной кислоты. Соотношение жирных кислот – один из показателей биологической и соответственно пищевой ценности жиров. Хроматографический анализ состава R-жирных кислот позволяет оценить происхождение и качество жиров, химический состав жиров важен для характеристики пищевой ценности конкретного продукта.

Традиционные жиры не соответствуют требованиям биологически полноценного жира, сбалансированного по жирнокислотному составу. В организме человека жир пищи выполняет две функции: неспецифическую – как источник энергии, и специфическую – как источник эссенциальных жирных кислот, жирорастворимых витаминов, материал для биосинтеза и построения жировых тканей организма. Такое сбалансированное питание реализуется при включении в рацион 1/3 растительных и 2/3 животных жиров.

Общепризнанным является то, что жировая составляющая ежедневного рациона должна обеспечивать не более 30% потребности в энергии, в т.ч. в равных количествах отдельные фракции жирных кислот, то есть $\text{НЖК:ПНЖК:МНЖК} = 1:1:1$ [4]. Подобный состав “идеального” жира является базовым для разработки норм физиологических потребностей населения в основных пищевых веществах и энергии. По современной классификации жирных кислот количество C-атомов от конца цепи жирной кислоты до ближайшей двойной связи позволяет ее относить к группам ω -3, ω -6, ω -7, ω -9 и т.д., а высокая доля ω -3 кислот в продукте способствует профилактике ряда заболеваний, в частности онкологических.

Насыщенные жирные кислоты лауриновая $\text{C}_{12:0}$, миристиновая $\text{C}_{14:0}$ и пальмитиновая $\text{C}_{16:0}$ увеличивают концентрацию холестерина LDL (низкой плотности).

Мононенасыщенные жирные кислоты принадлежат к семейству ω -9. Важнейшей среди них является олеиновая кислота $\text{C}_{18:1}$, которая снижает уровень нежелательного холестерина LDL. Олеиновая кислота не является незаменимой, она может образовываться в организме из стеариновой кислоты путем десатурации под действием фермента дельта-9-десатуразы.

Внимание к полиненасыщенным жирным кислотам возросло после установления их влияния на состояние кожного покрова, роли в холестероловом обмене и в профилактике атеросклероза [2].

Г. Бурр и М. Бурр (1926 г.) в экспериментах на многих видах млекопитающих установили, что исключение из рациона ПНЖК ведёт к глубоким нарушениям процессов жизнедеятельности, главными из которых является задержка роста у молодых и неспособность к репродукции у половозрелых организмов. Путем биологического титрования установлены минимальный и оптимальный уровни ПНЖК для разных видов млекопитающих. Минимальный уровень поступления эссенциальных кислот в организм человека – 3% калорийности рациона, оптимальный в пределах 4–6%.

Особенности метаболизма линолевой и линоленовой кислот, отличия в их биологическом влиянии послужили основой для выделения двух семейств эссенциальных жирных кислот: семейства линолевой кислоты или омега 6 (линолевая, арахидоновая, γ -линоленовая) и семейства линоленовой кислоты или омега 3 (α -линоленовая, ейкозапентаеновая, докозагексаеновая).

Определяющим моментом в том, какие производные образуются из ПНЖК в организме является положение первой двойной связи в молекуле, начиная отсчет от метильного конца цепи.

Важнейшей незаменимой жирной кислотой семейства ω -6 является линолевая $C_{18:2}$, которая входит в состав клеточных мембран, участвует в обмене веществ и синтезе простагландинов, необходима для роста и регенерации клеток. Суточная потребность в этой кислоте составляет 7 г. Из линолевой кислоты путем десатурации в организме образуется гамма-линоленовая кислота $C_{18:3}$, она также необходима для синтеза простагландинов. Путем элонгации (увеличения длины цепи) и десатурации из гамма-линоленовой кислоты в организме синтезируется арахидоновая кислота $C_{20:4}$. Арахидоновая кислота является важнейшим компонентом клеточных мембран и фосфолипидов, играет значительную роль при прохождении воспалительных процессов и иммунных реакций. Наличие арахидоновой кислоты в избытке может увеличивать риск развития атеросклероза и воспалительных процессов в суставах у людей, страдающих ревматизмом.

В растениях содержится альфа-линоленовая кислота $C_{18:3}$, из которой синтезируется две кислоты семейства ω -3: эйкозапентаеновая $C_{20:5}$ и докозагексаеновая $C_{22:6}$. Обе кислоты содержатся в организме рыб, обитающих в холодных водах океанов и морей. Согласно рекомендациям ВООЗ суточное потребление кислот семейства ω -3 должно составлять 2 г.

Соотношение ω -6/ ω -3 – важный показатель. Научно доказано, что на эссенциальные жирные кислоты должно приходиться 4 – 6 % энергетической ценности пищевого рациона взрослого человека и соотношение ω -6 к ω -3 ПНЖК должно составлять 10:1, а в случаях нарушения липидного обмена – 5:1 и даже 3:1, хотя реально для животных жиров оно превышает (6-14):1 [1]. Для людей пожилого возраста содержание линолевой кислоты должно составлять около 40% и линоленовой – 4%, соотношение ПНЖК к НЖК – 2:1. Анализ результатов фактического питания населения Украины свидетельствует о том, что реально эти кислоты поступают в организм человека в соотношениях от 10:1 до 30:1 [3]. Таким образом, часть полезных для предотвращения возрастных болезней жирных кислот группы ω -3 на фоне остальных непредельных жирных кислот должна быть как можно больше.

Жители Японии, употребляющие много морепродуктов с высоким содержанием ω -3 жирных кислот, отличаются не только долголетием, но и меньшей заболеваемостью в пожилом возрасте.

Фактическое употребление разных жиров в странах Европы и Америки (табл. 1) является избыточным за счет насыщенных и мононенасыщенных жиров, в то время как употребление полиненасыщенных – недостаточным. В связи с этим реальные соотношения между моно-, полиненасыщенными и насыщенными жирами являются нерациональными.

Таблица 1

Употребление жиров в странах Европы и Америки [Смоляр В.И., 2006]

Содержание жиров и жирных кислот в рационе и их соотношения	Англия	Франция	Испания	Греция	Нидерланды	Канада	Рекомендации ВООЗ
Общий жир в рационе, % энергии	33	39	41,7	44	40,9	32,9	30
Насыщенные жирные кислоты (НЖК), %	10	19,9	16	18	16,4	14,7	10
Мононенасыщенные жирные кислоты (МНЖК), %	12	14,4	33,3	17	15,7	12,6	10
Полиненасыщенные жирные кислоты (ПНЖК), %	6...10	4,7	4,2	4	6,9	5,6	10
Соотношения:							
Мононенасыщенные к насыщенным (МНЖК : НЖК)	1,2	0,7	2,1	1,5	0,95	0,86	1,0
Полиненасыщенные к насыщенным (ПНЖК : НЖК)	0,6...1,0	0,24	0,26	0,3	0,42	0,42	1,0
Ненасыщенные к насыщенным (ПНЖК+МНЖК : НЖК)	1,8...2,2	0,96	2,34	1,7	1,4	1,54	1,0

Материалы и методы

Объектом исследования были жиры сельскохозяйственных животных, которые используются в технологиях различных мясных продуктов: говяжий, свиной, реже – бараний и куриный. Жиры нетрадиционных видов животных: конский, олений, дикого кабана, зайца, кролика, нутрии, страуса, фазана и медведя.

Предмет исследования: анализ состава жирных кислот перечисленных жиров, их происхождение и качество. Исследования проведены на базе предприятия «Укрметртестстандарт» в хроматографической лаборатории Научно-исследовательского центра испытаний продукции.

Основной задачей было провести сравнительный анализ жирнокислотного состава жиров сельскохозяйственных и диких животных с целью разработки технологии новых мясных продуктов с привлечением нетрадиционного сырья для расширения ассортимента.

Результаты и их обсуждение

Хорошо налаженный хроматографический анализ с капиллярной 30-и метровой колонкой и пламенно-ионизационным детектором позволяет установить наличие 15-25 основных пиков жирных кислот, сумма которых составляет 100%. При использовании 100-метровой колонки количество распознанных жирных кислот возрастает до 50–65. Этот фактор необходимо учитывать при сравнении данных, выполненных разными исследователями и в разных условиях.

В таблице 2 приведён сравнительный анализ жирных кислот 14 видов жиров: говяжьего : конского : оленьего, свиного : дикого кабана, кролика : зайца : нутрии : барсука, куриный : фазаний : страуса, бараний и медвежий.

Таблица 2

Состав жирных кислот жиров нетрадиционного мясного сырья

Жир	Содержание основных жирных кислот, %			Соотношения, характеризующие биологическую эффективность жиров				
	МНЖК	ПНЖК	НЖК	МНЖК: ПНЖК: НЖК	ПНЖК: НЖК	C18:2: C18:1	C18:2: C18:3	ω-6: ω-3
Идеальный жир	33,3	33,3	33,3	1:1:1	0,2-0,4	>0,25	>0,7	4:1
Говяжий	38,92	2,78	57,89	1:0,1:1,5	0,05	0,06	3,8	3:1
Свиной	43,28	7,47	50,10	1:0,2:1,2	0,27	0,20	9,7	4:1
Бараний	33,81	2,35	63,84	1:0,1:1,9	0,04	0,06	4,9	5:1
Конский	40,68	21,71	37,61	1:0,5:0,9	0,58	0,26	0,7	0,5:1
Олений	38,50	7,10	51,2	1:0,2:1,3	0,13	0,15	14,0	7:1
Дикого кабана	35,33	10,20	47,87	1:0,3:1,3	0,21	0,18	5,7	4,5:1
Куриный	49,81	17,78	32,41	1:0,4:0,7	0,56	0,38	17,0	23:1
Фазаний	52,30	26,00	22,34	1:0,5:0,4	1,16	0,58	-	7:1
Страуса	39,09	30,27	30,64	1:0,8:0,8	1,00	0,86	-	19:1
Кроликий	34,32	23,65	42,04	1:0,7:1,2	0,57	0,71	-	7:1
Заячий	23,62	43,28	33,10	1:1,8:0,7	1,31	1,61	3,0	3:1
Нутрии	55,26	8,19	36,55	1:0,2:0,7	0,22	0,19	-	5:1
Барсука	57,92	21,87	20,21	1:0,4:0,4	1,08	0,15	0,6	0,6:1
Медвежий	57,34	23,76	18,90	1:0,4:0,3	1,25	0,22	1,0	1:

Для животных жиров, которые наиболее часто используются в мясной промышленности (говяжий, свиной, бараний) характерно высокое содержание пальмитиновой $C_{16:0}$ (28-31,5%), стеариновой (20-26%), олеиновой (29-38%) кислот. Кроме того, в животных жирах присутствует важнейший предшественник простагландинов – арахидоновая кислота $C_{26:4} \omega-6$ – 0,7% в бараньем, по 0,12% в страуса, кролика и кабана, 0,38% в фазаньем и 0,22% – в курином.

Соотношение состава жиров диких и сельскохозяйственных животных (дикий кабан – свинья; КРС – лошадь – олень; кролик – нутрия – заяц; бройлер – фазан – страус) показывает, что для диких животных более характерно относительно повышенное содержание предельных жирных кислот, что, очевидно связано с высокой подвижностью животных в природе, их питанием и местом обитания. Содержание некоторых кислот, в частности из групп $\omega-3$ и $\omega-6$, может составлять доли процента. Так, содержание α -линоленовой кислоты $C_{18:3} \omega-3$ в исследуемых жирах составляет: 1,40% в страусином, 2,76% в фазаньем, 10,57% в жире зайца, 12,49% в конском, 11,84% медвежьем, 13,85% борсучьем 3,05% кроличьем, 0,69% курином, 1,27% в жире нутрии. γ -линоленовая кислота $C_{18:3} \omega-6$ обнаружена в следующих жирах: 0,03% в фазаньем жире, 0,05% в страусином, 0,04% в кроличьем 0,10% в курином; и ее количества заметно ниже.

Суммируя массовые доли содержания жирных кислот, можно условно сформулировать показатели биологической ценности жиров. Из таблицы видно, что ни один из традиционно применяемых липидных компонентов не является идеальным, за исключением страусиного жира, соотношение МНЖК:ПНЖК:НЖК которого составляет 39,09:30,27:30,64 или 1:1:1.

Согласно нашим исследованиям, обнаружено содержание антипитательной эруковой кислоты $C_{22:1} \omega-9$, свойственной для растительных масел семейства крестоцветных Brassicaceae (рапсовое, горчичное, рыжиковое). Так, в фазаньем жире она содержится в количестве 0,66%, в оленьем – 0,40% и в жире зайца – 0,21%. Эруковая кислота вызывает некротические изменения в миокарде, замедляет активность обмена веществ, провоцирует ожирение и цирроз печени. Поэтому ее содержание в пищевых маслах не должно превышать 5% общей суммы жирных кислот.

В последние годы серьезной проблемой становится содержание цис- и транс-изомеров жирных кислот в продуктах ежедневного спроса и употребления. Как свидетельствуют результаты многолетних исследований, проведенных в Италии, Великобритании и США, транс-изомеры ненасыщенных жирных кислот могут провоцировать сердечно-сосудистые заболевания. По мнению ученых, нежелательное их влияние обусловлено изомеризацией углеродной цепи жирных кислот нормального строения:



Большинство входящих в состав жиров природных жирных кислот являются цис-изомерами, в которых заместители расположены в одну сторону по отношению к двойной связи кислоты. Считается, что трансжирные кислоты – это искусственный элемент, содержащийся в пищевых продуктах ежедневного употребления, и следует избегать их активного потребления, поскольку до конца не понятен механизм их воздействия на процесс обмена веществ.

Фактически люди потребляли трансжирные кислоты всегда, поскольку они являются естественными составляющими в говядине, баранине, сливочном масле и других продуктах.

В наших исследованиях (таблица 3) содержание основного трансизомера – эллаидиновой кислоты $C_{18:1}$ -trans в животных жирах составляет: 8,18% в конском; 7,32% в фазаньем; 3,00% в говяжьем и 1,82% в бараньем жирах.

Содержание транс-изомеров жирных кислот

Образец	Содержание транс-изомеров жирных кислот, %	
	C 18:1 trans	C 18:2 trans
Говяжий	2,60	0,21
Свиной	0,17	0,00
Бараний	0,31	0,07
Конский	8,18	0,00
Куриный	0,19	0,00
Фазаний	7,32	0,00
Страуса	0,34	0,01
Кроличий	0,22	4,12
Заячий	0,23	0,00
Нутрии	0,27	0,10
Барсука	0,21	0,00
Медвежий	0,32	0,00

В литературе нет достоверных систематических данных о реальном содержании трансизомеров жирных кислот в животных жирах. Это связано с затруднением их идентификации, а также высокой стоимостью стандартов сравнения. По имеющейся информации, естественное содержание элаидиновой кислоты в подкожном жире человека равно 2-2,5% и этот уровень является реальным для животных жиров. По всей видимости, предельный суммарный уровень содержания трансизомеров в животных жирах зависит от породы животного, его возраста и места отбора пробы и составляет 3-4% от суммы всех жирных кислот. Это по нашему мнению не является проблемой, поскольку животная пища за долгие годы эволюции стала естественной для человека. Проблема с трансизомерами обострилась в последние годы, когда серьезные исследования показали, что в результате массового гидрирования жиров, потребление маргарина, применение фритюров с очень высокими температурами масел содержание трансизомеров в жирах может достигать 50% и более. Установлено [5], что значительная термическая обработка жиров приводит к повышению содержания вредных трансизомеров. Проблему трансизомеров сегодня называют одной из главных причин развития заболеваний века у человека, поэтому в странах Евросоюза законодательно требуют указывать на этикетках их содержание. В Украине стране установлен предельный уровень содержания трансизомеров в комбинированных жирах – не более 8%.

Выводы

Таким образом, можно констатировать, что основным показателем биологической и соответственно пищевой ценности жиров является содержание жирных кислот. Их соотношение, поступающее с пищей, влияет на последующее состояние организма человека.

Для получения продуктов с высокой биологической ценностью предпочтительно использовать принцип комбинирования сырья, что позволяет достигать сбалансированности по химическому составу и обеспечивает свойственные функциональному продукту количества питательных веществ. Существуют различные способы комбинирования натуральных продуктов, приоритет среди которых имеет мясо.

Кафедрой технологии мяса, мясных и масложировых продуктов Национального университета пищевых технологий предложены технологии новых мясoproductов с использованием мяса диких животных и пернатой дичи для расширения ассортимента мясoproductов и привлечения дополнительного резерва мясного сырья. По исследованным данным получены патенты Украины на изобретение «Паштет запеченный с мясом зайца» №53107, «Паштет запеченный с мясом дикого кабана» №53104, «Галантин» №53095.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Иванкин А.Н.** Жиры в составе современных мясных продуктов / А.Н. Иванкин // Мясная индустрия. – 2007. – № 6. – С. 8–13.
2. **Левачев М.М.** Жиры, полиненасыщенные жирные кислоты, фосфолипиды: биологическая роль и применение в профилактической и клинической медицине. Введение в частную микронутриентологию. / М.М. Левачев. – Новосибирск: Академиздат, 1999. – 284 с.
3. **Левицкий А.П.** Идеальная формула жирового питания / А.П. Левицкий. – Одесса: НПА "Одесская биотехнология", 2002. – 61 с.
4. **Смоляр В.І.** Концепція ідеального жирового харчування / В.І. Смоляр // Проблеми харчування. – 2006. – №4. – С. 14–24.
5. **Tsai C.J., Leitzmann M.F., Willett W.C. et al.** Long-term Intake of trans-Fatty Acids and Risk of Gallstone Disease in Men] // Arch Intern Med. – 2005. – May, 9. – P. 1011–1015.

Національний університет пищевих технологій.
Кафедра технології м'яса, м'ясних і масложирових продуктів
г. Киев

¹ ДП «Укрметртестстандарт»
Науково-дослідницький центр испытаній продукції,
г. Киев

Надійшло до редакції 15.12.2011