

**Оптические свойства липидов животного происхождения**

Д-р хим. наук **А.П. Нечипоренко**<sup>1</sup>, allanech2512@yandex.ru  
**О.С. Везо**<sup>2</sup>, **Л.В. Плотникова**<sup>2</sup>, **У.Ю. Нечипоренко**<sup>1</sup>, **М.И. Мельникова**<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Университет ИТМО

191002, Россия, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет  
 199034, Россия, Санкт-Петербург, Университетская наб. 7–9

Проводили сравнительное исследование расширенной серии промышленных топленых жиров разного типа животных (наземных домашних и диких, птиц, пресмыкающихся, земноводных, пресноводных и морских рыб, морских млекопитающих) методами рефрактометрии и спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (ИКС НПВО). Эксперимент осуществляли при сопоставлении с растительными маслами из четырех групп (жирными – оливковым, подсолнечным, кедровым, льняным и твердыми – бабассу, какао), классифицированных по йодному числу. Полученная линейная зависимость между оптическими показателями преломления и йодного числа для жиров и масел показала, что оптические характеристики всех исследованных жиров находятся между показателями баттеров (группа IV) и льняным маслом (группа III), лидирующим по содержанию полиненасыщенной линоленовой кислоты. Однако жиры домашних наземных животных, в которых преобладают насыщенные жирные кислоты, расположены между показателями баттеров и оливкового масла (группа I). Жиры же диких наземных животных, птиц, пресмыкающихся, земноводных и пресноводных рыб – заметно выше, между оливковым и подсолнечным (группа II) маслами. Самые высокие оптические характеристики имели жиры морских рыб, имеющих в своем составе жирные кислоты с 4–6 кратными связями, – между показателями подсолнечного и льняного масел. Однако метод рефрактометрии дает представление об общем содержании кратных связей в составе липидов. Комплексное же исследование колебательных спектров показало, что ИКС НПВО, позволяя рассматривать всю их совокупность через призму индивидуального проявления деформационных и валентных колебаний =СН-функционалов и СН<sub>2</sub>-групп, дает возможность получать расширенную информацию о структурных особенностях триглицеридов, их ассоциатов и комплексов в составе липидов животного происхождения.

**Ключевые слова:** спектральный анализ; рефрактометрия; инфракрасная спектроскопия, животные жиры.

DOI: 10.17586/2310-1164-2018-11-4-22-35

**Optical properties of lipids of animal origin**

D. Sc. **Alla P. Nechiporenko**<sup>1</sup>, allanech2512@yandex.ru

**Olga S. Veso**<sup>2</sup>, **Ludmila V. Plotnikova**<sup>2</sup>, **Ul'iana Yu. Nechiporenko**<sup>1</sup>, **Mariya I. Melnikova**<sup>1</sup>

*ITMO University*

*19, Lomonosov str., St. Petersburg, 191002, Russia*

*St. Petersburg University*

*27–9, Universitetskaya Emb., St. Petersburg, 199034, Russia*

The aim of this work was a comparative study of industrial ghee from the different types of animals (terrestrial domestic and wild, birds, reptiles, amphibians, freshwater and marine fish, marine mammals) by the disturbed total internal reflection (IRS) refractometry and spectroscopy methods. Studies were carried out in comparison with vegetable oils of 4 groups (fatty-olive, sunflower, cedar, linen and solid – babass, cocoa) classified by iodine number. The obtained linear relationship between the optical refractive indices and the iodine number for fats and oils showed that the optical characteristics of all the fats under investigation are between the parameters of the butters (group IV) and the one of flaxseed oil (group III) which is the leader in terms of polyunsaturated linolenic acid content. However, the fats of domestic terrestrial animals, which are dominated by saturated fatty acids, are located between the indicators of butters and olive oil (group I). Fats of wild terrestrial animals, birds, reptiles, amphibians, and freshwater fish are noticeably higher, i.e. between olive and sunflower oil (group II). The highest optical characteristics were observed for the fats of marine fish, which have fatty acids with 4–6 fold bonds in their composition – between the indices of sunflower and linseed oils. However, the method of refractometry gives an idea of the total content of multiple bonds in the lipid composition. A comprehensive study of the vibrational spectra showed that IR spectroscopy of NSAIDs, allowing

**us to consider their entire set through the prism of individual manifestations of deformation and valence vibrations =CH-functionals and CH<sub>2</sub>-groups, allows us to obtain information about the structural features of triglycerides, their associates, and complexes in the lipid composition of animal origin.**

**Keywords:** spectral analysis; refractometry; infrared spectroscopy; animal fats.

### Введение

Липиды животного происхождения по своему жирно-кислотному составу, пищевой и биологической ценности не менее разнообразны, чем растительные, и так же имеют несколько классификаций [1–3]:

- по типу животных: наземные и морские млекопитающие, птицы, пресмыкающиеся, земноводные, пресноводные и морские рыбы;
- по виду животных: норковый, говяжий, куриный, тюлений, китовый и другие жиры;
- по консистенции: твердые, мягкие, жидкие;
- по анатомической локализации: нутряной, подкожный жир, печеночный, костный;
- по целевому назначению: медицинские, косметические, пищевые, технические жиры;
- по способам промышленного получения и очистке: прессование, мокрое и сухое вытапливание, экстрагирование растворителями и др.

Жирно-кислотный состав животных липидов зависит от типа, вида, рода, семейства животного организма, среды его обитания, климатических условий, кормовой базы, сезонного времени убоя или улова. Химический состав жира даже для животных одного вида и семейства весьма вариабелен. Он зависит от пола и возраста, места анатомического расположения и глубины залегания жирового слоя в теле животного, степени его упитанности, характера используемых кормов и других факторов [4–6].

Благодаря своему разнообразному и часто уникальному природному составу сегодня животные жиры, наряду с растительными компонентами, широко используются не только как пищевой ингредиент [7, 8], но и как лечебно-профилактическое средство в официальной и народной медицине, фармакопеи, косметологии [9–11]. Широта спектра полезных и лечебных свойств жиров была выявлена в процессе многовековой народной и знахарской практики, а за последнее столетие на базе современных методов исследования и современного оборудования подтверждена биохимическими и клиническими испытаниями. Врачеватели восточной медицины (Тибета, Китая, Вьетнама, Алтая, Бурятии) столетиями лечили внутренние и наружные болезни продуктами натурального происхождения, включающими жиры разных типов и видов животных, которые содержатся в подкожно-жировой клетчатке (особенно брюшной области), на внутренних органах животных, в сальнике, мездре. У морских животных и рыб много жира находится в печени. Много ценных веществ имеется в организме и жире рептилий, обитателей морей и океанов.

С точки зрения химического состава животные жиры заметно отличаются от растительных масел. И прежде всего тем, что в них содержится большое количество насыщенных жирных кислот – пальмитиновой, стеариновой, миристиновой и др. На консистенцию животных жиров влияет тип и вид животных организмов, существенно различающихся количественным соотношением насыщенных и ненасыщенных жирных кислот, степенью их ненасыщенности и длиной углеродной цепочки. С увеличением количества ненасыщенных кислот в составе триглицеридов твердость жира понижается, приобретая мазеобразную и жидкую консистенцию. Кроме того, в их структуре присутствует арахидоновая кислота (4 кратных связи), которой практически нет в растительных липидах. Ненасыщенными жирными кислотами наиболее богата жировая ткань, которая расположена ближе к поверхности тела животного – подкожная, что особенно важно для таких морских животных как тюлени, моржи, акулы, киты и пр. Подкожный жир обладает низкой теплопроводностью и служит хорошим изолятором тепла, позволяя им легко переносить пребывание в холодной воде морей и океанов. Значительное количество жира в виде эмульсии находится в молоке млекопитающих: коровьем – 3,2–4,6%, козьем – 5,0%, молоке северного оленя – до 22,0%, молоке дельфина – до 46,0%, кита и тюленя – до 60,0%. Для сравнения, в женском молоке содержится 3–4% [12].

Традиционно основными методами исследования животных жиров, так же как и растительных масел, являются преимущественно химические методы определения йодного, перекисного, кислотного чисел и др., разные варианты хроматографических методов разделения и анализа [13, 14]. Данные по применению метода ИКС НПВО весьма ограничены. Из инструментальных методов одним из

ведущих в масложировой промышленности остается рефрактометрия. Величина рефрактометрического показателя преломления является критерием качества масел и жиров, в состав которых входит вполне определенный набор жирных кислот, каждая из которых обладает характерным для нее показателем преломления и йодного числа. Однако разрозненные данные, представленные в литературе, не позволяют провести систематизацию животных жиров в соответствии с их жирно-кислотным составом.

В связи с этим целью работы является сравнительный анализ серии жиров различных типов животных и выборки растительных масел из четырех групп, классифицированных по йодному числу. Это позволит представить оптические показатели липидов различных представителей двух царств живой природы (растительного и животного) в единой шкале измерений показателя преломления ( $n_D$ ) и йодного числа (ИЧ) и оценить возможность их соотнесения со спектральными характеристиками, полученными методом ИКС НПВО.

### Объекты и методы исследования

Объектом исследования в данной работе являлись топленые промышленные жиры домашних животных (сельскохозяйственных и птицы) и диких (сухопутных, земноводных, пресмыкающихся, пресноводных и морских рыб) в зависимости от их типа и вида (таблица 4).

Оптические характеристики (показатель преломления –  $n_D$ ; йодное число – ИЧ; процент относительной жирности) жиров измеряли методом рефрактометрии на двух приборах одного производителя (Anton Paar GmbH, Австрия) – цифровых рефрактометрах разных классов с модулем автоматического термостатирования исследуемого объекта: Abbemat-200 (при температуре 40°C и длине волны 589,3 нм, НИУ ИТМО) и Abbemat WR/MW (при температуре 20 и 40°C, длине волны – 436,4; 589,3 и 657,2 нм, Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники Научного парка СПбГУ).

Колебательные спектры получали методом инфракрасной спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (ИКС НПВО) на Фурье-спектрометре Tensor 37 (Bruker, Германия), управляемым программным пакетом OPUS со стандартными градуировочными возможностями. Спектральные характеристики объектов исследования регистрировались в диапазоне частот 4000–500 см<sup>-1</sup> (32 скана) в формате поглощения. Оба метода просты и не требуют специальной пробоподготовки и большой массы образца для проведения анализа.

### Результаты и их обсуждение

*Метод рефрактометрии.* Зависимость консистенции и комплекса свойств животных жиров от содержания и соотношения насыщенных и ненасыщенных жирных кислот позволяет провести сравнительное исследование их оптических характеристик с характеристиками растительных масел. Однако, далеко неполные и разрозненные данные, представленные в литературе, не поддаются логике систематизации по единому принципу, поскольку часто получены при разных температурах (20; 40; 60°C) и в отсутствии сведений об использованном оборудовании и рабочих длинах волн. В связи с этим представилось целесообразным провести сравнительный анализ серии жиров различных видов животных на двух рефрактометрах с разными возможностями при двух температурах измерения и трех длинах волн.

В таблице 1 представлены результаты рефрактометрического исследования зависимости показателя преломления от рабочей длины волны и температурного режима эксперимента для серии жиров диких и домашних животных на рефрактометре Abbemat WR/MW. Для сравнения и большей наглядности приведены показатели растительного касторового масла (касторка), получаемого из семян клещевины обыкновенной. Триглицериды касторового масла на 80% состоят из вязкой рицинолевой кислоты, содержащей в огромной молекуле только одну ненасыщенную связь. Остальные 20% представлены в основном олеиновой и линолевой кислотами. Приведенные данные показывают, что с увеличением рабочей длины волны и температуры измерений показатель преломления во всех рассмотренных случаях заметно убывает.

Таблица 1 – Зависимость показателя преломления ( $n_D$ ) животных жиров от длины волны ( $\lambda$ , нм) и температурного режима измерений на рефрактометре Abbemat WR/MW

Table 1 – The dependence of animal fat refraction index ( $n_D$ ) on wave length ( $\lambda$ , nm) and temperature mode on Abbemat WR/MW refractometer

Образец жира	$\lambda$ , нм; $n_D$ , 40°C			$\lambda$ , нм; $n_D$ , 20°C		
	436,4 нм	589,3 нм	657,2 нм	436,4 нм	589,3 нм	657,2 нм
касторка	1,48386	1,47239	1,46930	1,49131	1,47965	1,47700
лещ	1,47600	1,46440	1,46170	1,48370	1,47191	1,46924
медвежий	1,47237	1,46126	1,45873	1,48240	1,47140	1,46900
барсучий	1,47202	1,46094	1,45843	1,48260	1,47160	1,46910
волчий	1,47165	1,46067	1,45821	1,48160	1,47060	1,46820
норковый	1,47153	1,46052	1,45800	1,48623	1,47020	1,46790
свиной	1,47116	1,46018	1,45770	1,48704	1,47701	1,47467

Однако отмечено, что последовательность расположения жиров по показателю преломления, измеренному при 20°C, заметно меняется по сравнению с последовательностью показателей, полученных при 40°C для тех же жиров, внося существенную хаотичность. И это логично, поскольку жиры, особенно разных типов и видов животных, имея разную температуру плавления и структуру, находятся в разном состоянии при нормальных условиях. При температуре 40°C, принятую за стандартную, все жиры представляют собой жидкости. Поскольку измерение йодного числа и процента жирности возможно только при 40°C, проведено исследование данной серии жиров на изменение этих показателей при трех рабочих длинах волн (таблицы 1 и 2).

Таблица 2 – Рефрактометрические показатели ряда животных жиров, полученные на рефрактометре Abbemat WR/MW при 40°C и  $\lambda = 589,3$  нм

Table 2 – Refractometric indexes of animal fats by Abbemat WR/MW refractometer at 40°C and  $\lambda = 589,3$  nm

Образец жира	$n_D$	ИЧ	% жира	Образец жира	$n_D$	ИЧ	ИЧ
касторка	1,47239	137,8	69,52	собачий	1,46093	70,56	51,90
лещ	1,46440	90,6	56,6	волчий	1,46067	69,1	41,52
медвежий	1,46126	72,4	52,39	норковый	1,46052	68,22	51,29
барсучий	1,46094	70,65	51,92	свиной	1,46018	66,42	50,82

Графическое представление данных (рисунок 1а) в координатах  $n_D = f(\text{ИЧ})$  показало, что все зависимости имели линейный характер с одним углом наклона, снижаясь по оси ординат с увеличением рабочей длины волны. На рисунке 1б показаны зависимости изменения ИЧ и процента жирности для данной серии образцов от их показателя преломления при 40°C.

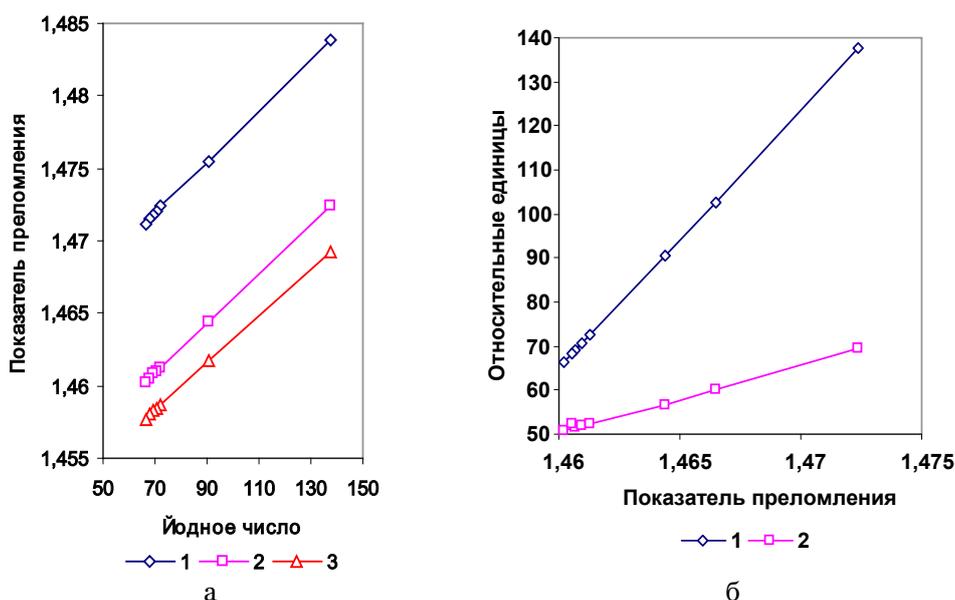


Рисунок 1 – а) Влияние рабочей длины волны на показатели преломления и йодного числа животных жиров, измеренных при 40°C: 1 – 436,4; 2 – 589,3; 3 – 657,2 нм; б) Зависимости: 1 – ИЧ =  $f(n_D)$ ; 2 – % жира =  $f(n_D)$

Fig. 1 – а) The influence of working wave length on refraction index and iodine number of animal fats at 40°C: 1 – 436.4; 2 – 589.3; 3 – 657.2 nm; б) Dependencies: 1 – iodine number =  $f(n_D)$ ; 2 – % of fat =  $f(n_D)$

Исследования, проведенные в разных лабораториях на рефрактометрах с разными техническими возможностями, показали для контрольных образцов животных жиров (таблица 3) удовлетворительную сходимость полученных данных по всем измеряемым параметрам.

Таблица 3 – Результаты рефрактометрического исследования животных жиров на двух приборах при 40°C и  $\lambda = 589,3$  нм

Table 3 – Refractometry of animal fats by two different refractometers at 40°C and  $\lambda = 589.3$  nm

Образец жира	Abbemat WR/MW			Abbemat-200		
	ПП	ИЧ	% жира	ПП	ИЧ	% жира
леща	1,46440	90,6	56,6	1,4640	87,8	–
медвежий	1,46126	72,4	52,39	1,4612	71,9	52,2
собачий	1,46093	70,56	51,9	1,4607	69,6	51,7
волчий	1,46067	69,1	41,52	1,4610	70,8	–
свиной	1,46018	66,42	50,82	1,4606	68,9	49,8

Результаты исследования расширенного ассортимента топленых жиров, сгруппированные по типу животного организма и представленные в таблице 4, получены на рефрактометре Abbemat-200 при 40°C и длине волны 589,3 нм. Наряду с этим для сравнительного анализа приведены данные для выборки [15] наиболее используемых жидких (оливковое – группа I; подсолнечное, кедровое – группа II; льняное – группа III) и твердых (бабассу, какао – группа IV) растительных масел из четырех групп, традиционно классифицированных по йодному числу. Йодное число, характеризующая степень ненасыщенности масел по типу доминирующей кислоты, позволяет отнести их к соответствующей группе (подгруппе): I – олеиновая (одна кратная связь), II – ленолевая (две связи), III – леноленовая (три связи), IV – пальмитиновая (без кратных связей).

Таблица 4 – Рефрактометрические показатели животных жиров разных типов и выборки растительных масел

Table 4 – Refractometric indexes of animal fats of various origin and vegetable oils

Образец	$n_D$	ИЧ	% жира	Образец	$n_D$	ИЧ	% жира
Жир домашних животных				Жир домашней птицы			
верблюжий	1,4575	51,6	45,0	гусиный	1,4605	68,4	51,2
бараний	1,4583	55,6	48,0	утиный	1,4618	75,3	53,1
говяжий	1,4590	59,0	48,2	куриный-1	1,4632	83,2	55,2
конский	1,4604	67,9	50,7	индюшачий	1,4638	86,8	56,2
свиной	1,4606	68,9	51,1	куриный-2	1,4640	88,1	56,5
собачий	1,4607	69,6	51,3	Жир рыб и морских млекопитающих			
Жир диких сухопутных животных				каarp-1	1,4608	70,1	51,7
волчий	1,4610	70,8	51,9	каarp-2	1,4612	71,9	52,3
медвежий	1,4612	71,9	52,2	акула	1,4620	77,2	53,3
норковый	1,4625	78,0	54,0	лещ-1	1,4640	87,8	56,2
сурковый	1,4631	83,2	54,9	лещ-2	1,4645	90,9	56,7
барсучий	1,4645	91,2	57,2	кит	1,4656	97,6	58,5
бобровый	1,4659	99,0	59,4	тюлень	1,4658	98,3	58,8
Жир пресмыкающихся и земноводных				семга выращ.	1,4676	109,4	61,5
крокодила	1,4589	59,3	50,0	зубатка	1,4696	119,8	64,8
питона	1,4610	71,0	52,2	скумбрия	1,4710	129,2	66,9
кобры	1,4629	82,9	54,4	«рыбий жир»*	1,4714	131,3	67,7
змеи	1,4631	83,0	54,6	тунец	1,4725	138,5	69,5
варана	1,4643	89,0	56,5	«омега-3»**	1,4763	162,0	75,9
Растительные масла							
бабассу	1,4510	16,0	37,6	подсолнечное	1,4674	107,8	61,0
какао	1,4551	38,2	43,4	кедровое	1,4681	112,0	62,7
оливковое	1,4624	79,1	54,0	льняное	1,4756	156,5	74,7

\*«Рыбий жир» – медицинский жир, получаемый преимущественно из печени тресковых рыб;

\*\*«Омега-3» – медицинский рыбный жир получают из тканей лососевых пород

Полученные рефрактометрические данные представлены на рисунке 2 линейными зависимостями  $ИЧ = f(n_D)$  для пяти групп животных организмов. Их наглядность и анализ позволяет заметить существенные различия в величинах йодного числа для жиров как в пределах одной группы, так и между ними. В один интервал ( $ИЧ = 50-90$ ) попадают только жиры пресмыкающихся, земноводных и домашней птицы, которые, в свою очередь, частично перекрывают интервал жиров диких животных ( $ИЧ = 70-100$ ). Значительно ниже имеют показатели жиры домашних животных ( $ИЧ = 40-52$ ). Жиры рыб, перекрывая весь интервал жиров диких животных, имеют самые высокие значения ИЧ для морских видов.

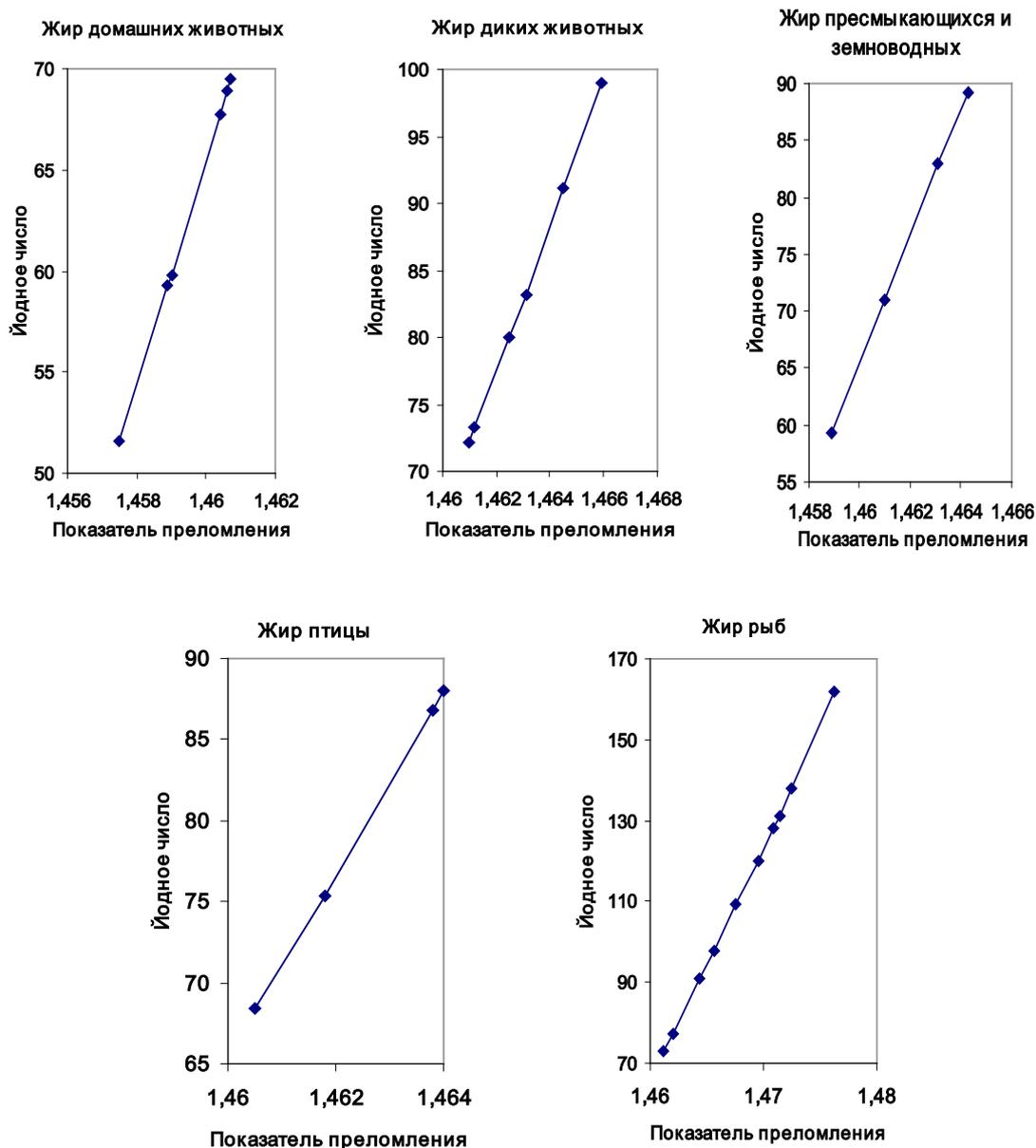


Рисунок 2 – Зависимости  $ИЧ = f(n_D)$  для разных групп животных жиров (порядок точек на зависимостях соответствует порядку их расположения в таблице)

Fig. 2 – Iodine number =  $f(n_D)$  dependency for animal fats of various origin (point order in the dependency corresponds to the one in the table)

Графическая обработка всей совокупности рефрактометрических данных, полученных для животных жиров разных типов и выборки растительных масел, представленная на рисунке 3, показывает, что практически все рассматриваемые жиры располагаются в центральной области зависимости  $ИЧ = f(n_D)$ , ниже показателей подсолнечного масла, принадлежащего к группе линолевой кислоты (гр. II). Концевые части полученной зависимости представлены баттерами – твердыми растительными маслами IV группы (бабассу, какао) и льняным маслом, лидирующим по содержанию линоленовой кислоты (гр. III).

Интересно сопоставление оптических показателей жиров домашних и диких наземных животных. Все жиры домашних животных обычно твердые, поскольку в их составе преобладают (40–60%) насыщенные пальмитиновая и стеариновая кислоты (гр. IV, без двойных связей). Содержание ненасыщенных кислот, среди которых доминирует мононенасыщенная олеиновая (гр. I, одна двойная связь), значительно меньше. Данное обстоятельство объясняет, почему показатели жиров домашних животных расположены ниже показателей оливкового масла, являющегося лидером по содержанию олеиновой кислоты – до 83%.

В подавляющем большинстве жиры диких животных располагаются выше, между показателями оливкового и подсолнечного масел, что может говорить об увеличении в их составе содержания линолевой кислоты (группа II, две двойных связи). Отмеченное, очевидно, объясняется различием в условиях существования двух категорий рассматриваемых наземных животных и их кормовой базе.

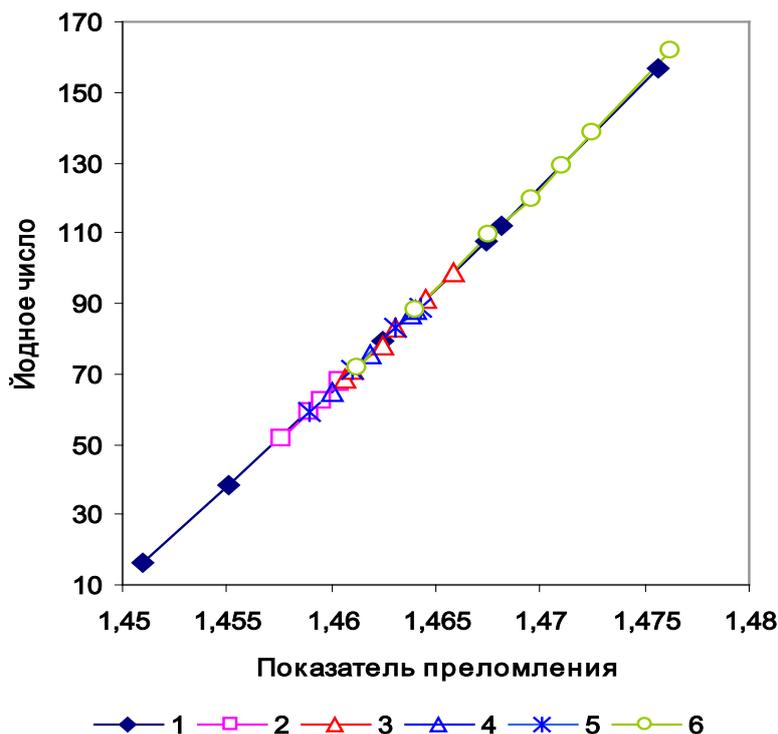


Рисунок 3 – Рефрактометрия животных жиров и растительных масел:

1 – растительные масла; наземные животные: 2 – домашние, 3 – дикие, 4 – домашняя птица, 5 – пресмыкающиеся и земноводные, 6 – морские рыбы и млекопитающие

Fig. 3 – Refractometry of animal fats and vegetable oils:

1 – vegetable oils; 2 – domestic animals, 3 – wild animals, 4 – poultry, 5 – reptiles and amphibians, 6 – sea fish and mammals

В этой же области регистрируются жиры домашней птицы, заметно отличающиеся от жиров наземных позвоночных, пальмитиновой и стеариновой кислот в них сравнительно мало (10–15%). В качестве главных компонентов триглицеридов выступают ненасыщенные олеиновая (40–45%) и линолевая (10–20%) кислоты, предопределяя мажеобразную консистенцию жира птиц и низкую температуру плавления (в среднем 36,5°C). Содержание моно- и полиненасыщенных кислот в мясе сельскохозяйственной птицы в совокупности составляет около 60% от общей суммы жирных кислот.

Жиры пресмыкающихся, земноводных и пресноводных рыб обычно жидкие и по своему составу очень близки. Концентрация мононенасыщенной олеиновой кислоты в них достигает максимума (60%), содержание насыщенных кислот не превышает 25–30%, полиненасыщенных – 10%. В жирах пресноводных рыб до 60% (от общего количества жирных кислот) присутствуют кислоты с числом углеродных атомов C<sub>16</sub> и C<sub>18</sub> (пальмитоолеиновая, олеиновая, линолевая, линоленовая), в этом отношении приближая их к жиру птицы. Однако жиры пресноводных рыб отличаются от жиров пресмыкающихся и земноводных повышенным содержанием гексадеценовой кислоты (до 30%) и наличием некоторого количества кислот с углеродной цепочкой C<sub>20</sub> и C<sub>22</sub> (около 15%). Следует отметить, что жиры рыб пресноводных и морских водоемов существенно различаются по составу жирных кислот.

Жиры морских рыб и млекопитающих [16, 17] при нормальных условиях также представляют собой жидкости, но наиболее важной их отличительной особенностью является преобладание ненасыщенных жирных кислот (до 84%) с числом углеродных атомов  $C_{18}$ ,  $C_{20}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{24}$  и наличие среди них особых высоконепредельных кислот с 5 и 6 двойными связями (эйкозапентаеновой и декозагексаеновой), которые, следует подчеркнуть, в жирах наземных животных и растительных маслах отсутствуют! Показатели рассмотренных рыбных жиров расположены между показателями подсолнечного, кедрового (группа II) и льняного масла (группа III).

Следует обратить внимание, что в данный интервал попадает медицинский «рыбий жир» (ИЧ = 131,3), являющийся вытяжкой из печени (сквалан) в основном тресковых рыб. Он насыщен жирорастворимыми витаминами, но достаточно беден ненасыщенными кислотами. Самые высокие оптические показатели имел медицинский рыбный жир «Омега-3» (ИЧ = 162,0), получаемый из ткани лососевых рыб. Он, напротив, богат высоконепредельными жирными кислотами (до 30–35%), но содержит мало витаминов. Особенностью рыбы является высокое содержание жирорастворимых витаминов А, Е, К и D, которые легко усваиваются, но которые сложно получить из других сырьевых продуктов. В данной группе жир семги представлен жиром особи, фермерского производства. Согласно литературным данным, в жире семги, выращенной в искусственных условиях, ПНЖК содержится на 30–50% меньше.

Интересно сравнить показатели жиров двух типов млекопитающих, обитающих как в водной среде, так и на суше – бобра и тюленя. Их жиры имеют жидкую консистенцию, а рефрактометрические показатели близки и расположены на границе между жирами диких животных и жирами морских рыб.

*Метод ИКС НПВО.* Метод колебательной спектроскопии является лидирующим при исследовании структуры и функционального состава органических материалов, в том числе и биологического происхождения [18, 19]. На сводном рисунке 4 представлена выборка ИК спектров животных жиров в сопоставлении со спектром льняного масла. Из приведенных данных видно, что независимо от типа живого организма, основные виды колебаний функциональных группировок липидов локализованы в определенных, очень узких интервалах электромагнитного спектра. Наиболее важные, в данном случае, колебания С=C-связей, валентные и деформационные колебания СН-группировок при двойной связи (=СН) проявляются в виде слабых полос в области  $1653$ ;  $3008$  и  $722$   $cm^{-1}$  соответственно.

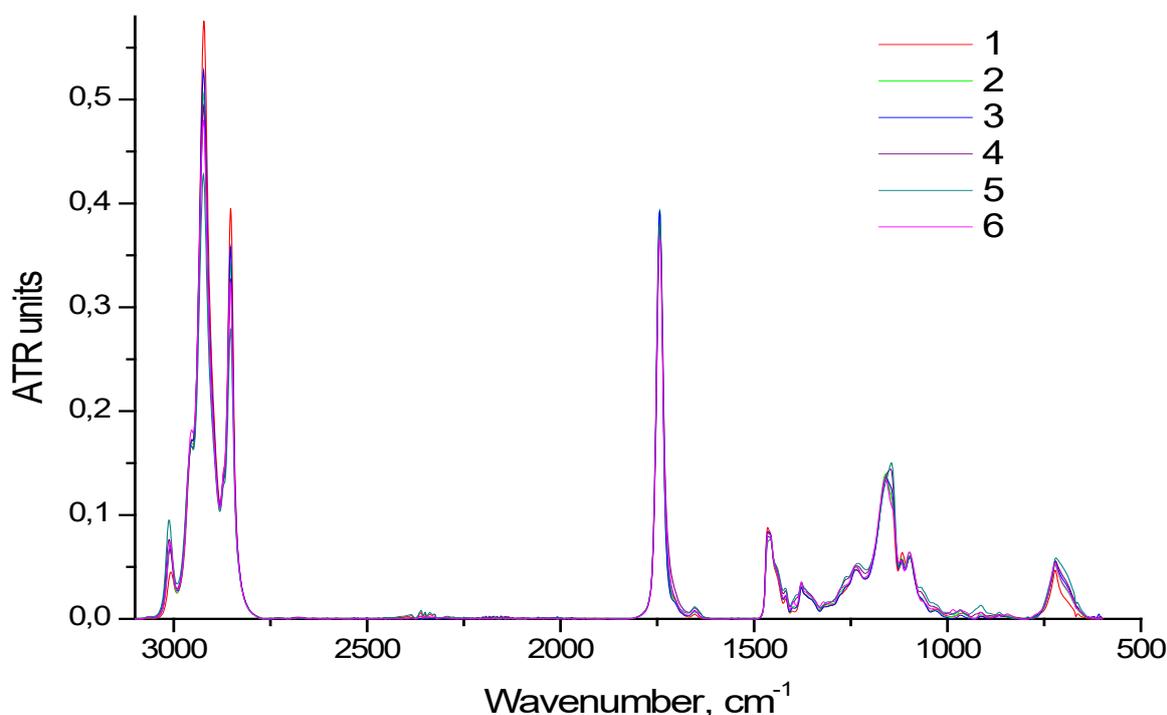


Рисунок 4 – ИК спектры жиров животного происхождения разного типа и вида:

1 – свиной; 2 – бобровый; 3 – семги; 4 – тунца; 5 – «Омега-3»; 6 – льняного масла

Fig. 4 – Infrared spectra of various animal fats:

1 – pork; 2 – beaver; 3 – salmon; 4 – tuna; 5 – Omega-3; 6 – flaxseed oil

Узкая интенсивная полоса при  $1747\text{ см}^{-1}$  принадлежит валентным колебаниям карбонильных групп (C=O) остатков жирных кислот в структуре триглицеридов. Колебания их C–O-связей регистрируются полосой средней интенсивности в области  $1160\text{ см}^{-1}$ . Спектральные различия жиров проявляются в варьировании интенсивности, уширении полос, их форме, сдвиге максимумов, что наглядно иллюстрируют фрагменты спектров для наиболее характеристичных полос на рисунке 5. С увеличением числа двойных связей в структуре ПНЖК, входящих в состав жиров, интенсивность полос, характеризующих двойную связь ( $1653$ ;  $3008$  и  $722\text{ см}^{-1}$ ), в соответствии с рефрактометрическими показателями, возрастает. Однако эти полосы в спектре льняного масла по интенсивности оказываются между полосами в спектрах наземных животных и рыб. При этом логично снижается интенсивность самых сильных полос в области  $2953\text{--}2823\text{ см}^{-1}$ , где проявляются валентные асимметричные и симметричные колебания  $\text{CH}_2$ -группировок, но последовательность их относительного расположения меняется (жиры – свиной, семги, бобра, тунца, «Омега-3»).

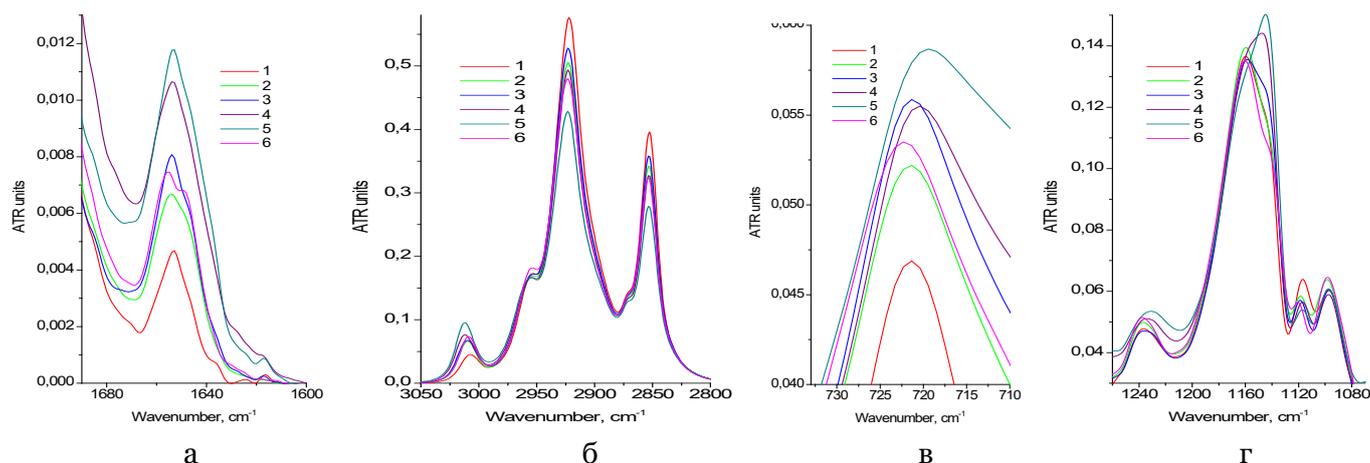


Рисунок 5 – Фрагменты ИК спектров жиров животного происхождения:  
 а –  $1653\text{ см}^{-1}$ ; б –  $3010\text{--}2823\text{ см}^{-1}$ ; в –  $722\text{ см}^{-1}$ ; г –  $1160\text{ см}^{-1}$ ;  
 1 – свиной; 2 – бобрый; 3 – семги; 4 – тунца; 5 – «Омега-3»; 6 – льняного масла  
 Fig. 5 – Fragments of infrared spectra for animal fats:  
 а –  $1653\text{ см}^{-1}$ ; б –  $3010\text{--}2823\text{ см}^{-1}$ ; в –  $722\text{ см}^{-1}$ ; г –  $1160\text{ см}^{-1}$ ;  
 1 – pork; 2 – beaver; 3 – salmon; 4 – tuna; 5 – Omega-3; 6 – flaxseed oil

А в спектре масла по интенсивности данная полоса находится между полосами в спектрах жира тунца и «Омега-3». Кроме того, отмечен сдвиг полосы валентных колебаний =CH-группировок ( $1653\text{ см}^{-1}$ ) в спектрах жира рыб относительно жира наземных животных и масла в сторону более высоких частот. Напротив, сдвиг полосы деформационных колебаний ( $722\text{ см}^{-1}$ ) этой группировки направлен в сторону понижения частот со значительным их уширением. Широкая полоса в области  $1160\text{ см}^{-1}$  для животных жиров и льняного масла структурируется в спектре жира семги и смещается bathochromно на  $15\text{--}20\text{ см}^{-1}$  в спектрах рыбного жира тунца и «Омега-3».

Эти расхождения спектральных данных с показаниями рефрактометрии, в отличие от растительных масел [14], очевидно, объясняются:

- различием в температурных режимах [20] регистрации оптических характеристик двумя методами: рефрактометрические показатели измерялись при  $40^\circ\text{C}$ , когда все образцы находились в жидком состоянии; спектральные кривые снимали при  $20^\circ\text{C}$  – и жиры были твердыми (свиной), имели мазеобразную консистенцию (бобрый), представляли густые жидкости (семги, тунца, «Омега-3»);
- значительным различием не только в жирно-кислотном составе и общем ассортименте карбоновых кислот в жирах разной природы, но и в структуре самих триглицеридов и их ассоциатов [21, 22].

Анализ спектральных кривых жиров данной серии в области  $1030\text{ см}^{-1}$  (рисунок 6) показал, что в образцах практически всех типов жиров присутствуют полисахаридные компоненты, по-видимому, входящие в состав гликолипидных комплексов. Для льняного масла отмечен небольшой максимум в области  $988\text{ см}^{-1}$ , характерный для структур транс-изомеров [18].

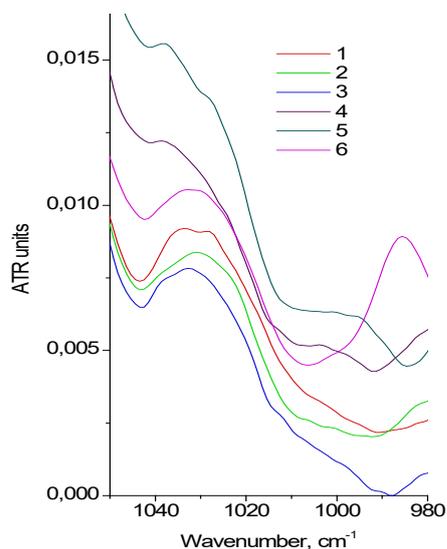


Рисунок 6 – Фрагменты ИК спектров для полосы 1030 см<sup>-1</sup> (рисунок 4):  
 1 – свиной; 2 – бобровый; 3 – семги; 4 – тунца; 5 – «Омега-3»; 6 – льняного масла  
 Fig. 6 – Fragments of infrared spectra for the band of 1030 cm<sup>-1</sup> (Fig. 4):  
 1 – pork; 2 – beaver; 3 – salmon; 4 – tuna; 5 – Omega-3; 6 – flaxseed oil

Поскольку льняное масло в рассмотренной выше серии жиров по спектральным характеристикам занимало промежуточное положение между жирами наземных животных и морских рыб, на рисунке 7 сведены спектры жиров пресноводных (карпа) и морских (семги, скумбрии, зубатки, тунца) рыб, а также медицинского рыбного жира – «Омега-3» и льняного масла. По общему виду они близки, а различия, по-прежнему заметные в индивидуальном характере всех полос, иллюстрируют фрагменты на рисунке 8.

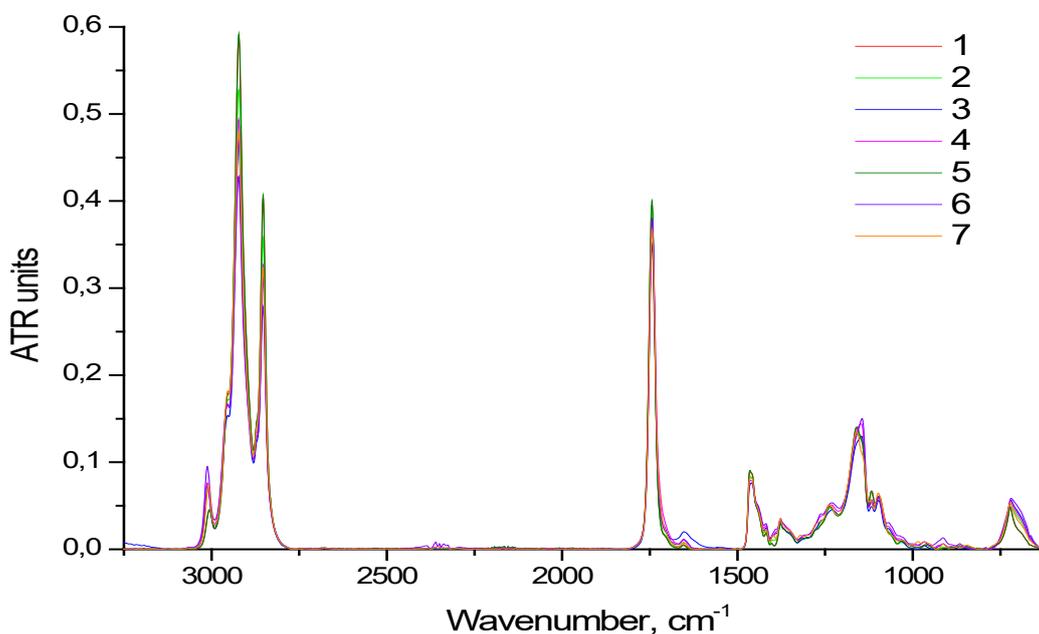


Рисунок 7 – ИК спектры жиров рыб:  
 1 – карпа; 2 – семги; 3 – скумбрии; 4 – тунца; 5 – зубатки; 6 – рыбного жира «Омега-3»; 7 – льняного масла  
 Fig. 7 – Infrared spectra of fish fats:  
 1 – carp; 2 – salmon; 3 – mackerel; 4 – tuna; 5 – wolfish; 6 – Omega-3 fish oil; 7 – flaxseed oil

Их анализ показывает, что относительное расположение спектральных кривых в составе всех рассматриваемых полос меняется совершенно по-разному, в том числе и для льняного масла. Это все больше убеждает в том, что химические и физические различия жиров более тонко предопределяются не только длиной углеродной цепи карбоновых кислот, числом, положением и пространственной ориентацией в ней двойных связей. Они во многом зависят от состава молекул насыщенных, моно- и полиненасыщенных жирных кислот и их местоположения в структуре самой молекулы триглицерида [21, 22].

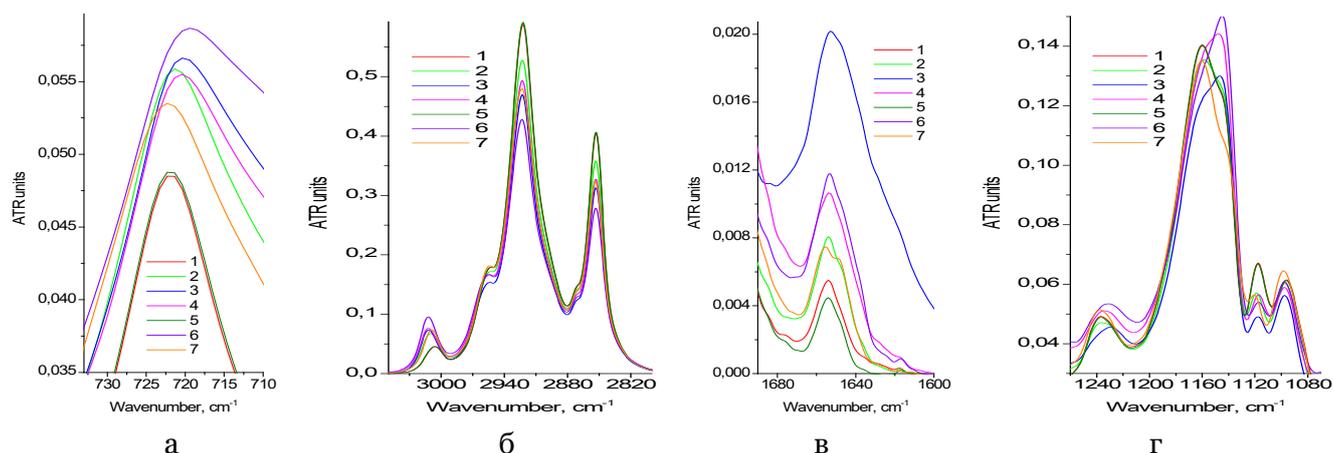


Рисунок 8 – Фрагменты ИК спектров жиров рыб:  
 1 – карпа; 2 – семги; 3 – скумбрии; 4 – тунца; 5 – зубатки; 6 – рыбного жира «Омега-3»; 7 – льняного масла

Fig. 8 – Fragments of infrared spectra for fish fats:  
 1 – carp; 2 – salmon; 3 – mackerel; 4 – tuna; 5 – wolfish; 6 – Omega-3 fish oil; 7 – flaxseed oil

Кроме того, известно, что соотношение полиеновых кислот  $\omega$ -3/ $\omega$ -6 рядов служит отличительным признаком липидов морских и пресноводных рыб: у морских рыб оно значительно выше. Однако у пресноводных, но холодноводных рыб доля  $\omega$ -3 кислот с 5 и 6 двойными связями также выше, чем у тепловодных. Последние в организме некоторых видов рыб могут образовываться из линолевой и линоленовой кислот путем ферментативной элонгации (удлинения цепи) и десатурации (образования двойных связей) [23].

Общий вид спектральных кривых животных жиров всех типов очень похож и они практически накладываются друг на друга, во многом маскируя информативность. На рисунках 9 и 10 приведены выборки фрагментов ИК спектров для жиров из четырех групп, не вошедших или вошедших частично в ранее рассмотренные серии (рисунки 4 и 6) – домашних и диких наземных животных, птиц, пресмыкающихся и земноводных. Нумерация кривых соответствует последовательности расположения образцов в соответствующей группе таблицы 4. Несмотря на общность формы соответствующих полос, они различаются по интенсивности и небольшим сдвигам максимумов, которые не всегда заметны в общем рисунке. В связи с этим представилось целесообразным показать спектральный образ наиболее значимых полос, поскольку подобные данные в литературе отсутствуют, но они могут представлять интерес для специалистов, близких к тематике животных липидов.

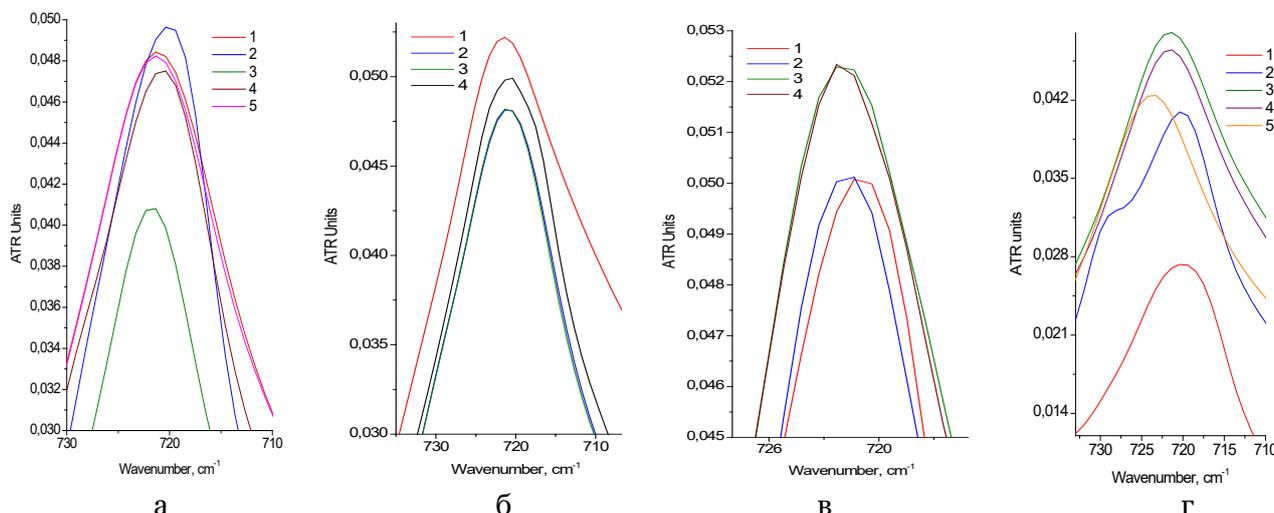


Рисунок 9 – Фрагменты ИК спектров полосы поглощения 722 см<sup>-1</sup> животных жиров:

а – домашних (конский, говяжий, бараний, свиной, собачий); б – диких (бобровый, барсучий, норковый, медвежий); в – птицы (гусиный, утиный, индюшачий, куриный); г – пресмыкающихся и земноводных (крокодила, питона, змеи, варана, кобры)

Fig. 9 – Fragments of infra-red spectra of 722 cm absorption band for animal fats:  
 а – reptiles and amphibians (crocodile, python, snake, goanna, cobra); б – wild animals (beaver, badger, mink, bear); в – poultry (goose, duck, turkey, chicken); г – reptiles and amphibians (crocodile, python, snake, goanna, cobra)

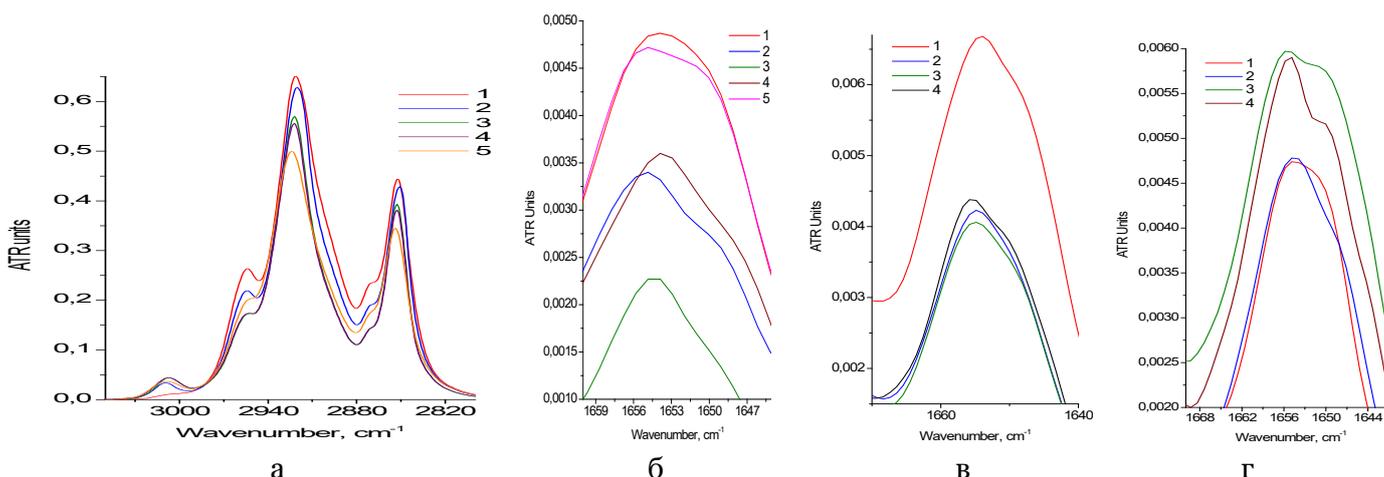


Рисунок 10 – Фрагменты ИК спектров животных жиров:

а – пресмыкающихся и земноводных (крокодила, питона, змея, варана, кобры); б – домашних (конский, говяжий, бараний, свиной, собачий); в – диких (бобровый, барсучий, норковый, медвежий); г – птицы (гусиный, утиный, индюшачий, куриный)

Fig. 10 – Fragments of infra-red spectra for animal fats:

а – reptiles and amphibians (crocodile, python, snake, goanna, cobra); б – domestic animals (horse, beef, mutton, pig, dog); в – wild animals (beaver, badger, mink, bear); г – poultry (goose, duck, turkey, chicken)

Следует отметить наибольшие различия в форме полос деформационных колебаний =СН-группировок и положении их максимумов для жиров пресмыкающихся и земноводных (рисунок 9г), полученных соскобом из подкожного жирового слоя. Эффект заметного батохромного смещения максимумов для жиров данной группы (в отличие от жиров других рассматриваемых групп) наблюдался как в случае полос асимметричных и симметричных колебаний СН<sub>2</sub>-групп (2953 и 2823 см<sup>-1</sup>), так и валентных колебаний =СН-функционалов (3008 см<sup>-1</sup>) – рисунок 10а.

Одним из факторов, существенно определяющим жирно-кислотный состав животных липидов, является состав липидов употребляемой пищи. Для диких животных, обитающих в естественных условиях и живущих в питомниках, охотничьих или рыбных хозяйствах, он существенно различается. Так, например, хорошо известен факт, что при длительном кормлении радужной форели кормом, обогащенным рыбьим жиром, наблюдалось заметное увеличение содержания докозагексаеновой и пальмитиновой и снижение линолевой, линоленовой и арахидоновой кислот. А при введении в корм масла подсолнечника, напротив, отмечено повышение уровня линолевой и линоленовой кислот и понижение — эйкозопентаеновой и докозагексаеновой. Добавка же в рацион свиного жира приводила к увеличению доли стеариновой и арахидоновой кислот и сокращению — линолевой и докозагексаеновой [24].

### Заключение

Исследование методом рефрактометрии при 40°C и длине волны 589 нм серии жиров разных типов животных и растительных масел из I–IV групп показало линейную взаимосвязь их оптических показателей преломления и йодного числа. Причем показатели всех животных жиров на зависимости ИЧ =  $f(n_D)$  оказались расположенными в ее центральной части, между показателями баттеров и льняного масла. Самые низкие показатели йодного числа имели жиры домашних животных, а самые высокие – морских рыб. Однако отмечено, что оптические характеристики жиров существенно зависят от экспериментальных условий их измерения – температурного режима (20 и 40°C) и рабочей длины волны (436,4; 589,3 и 657,2 нм), что явилось одним из факторов несогласованности спектральных данных (20°C) и рефрактометрических (40°C) показателей. Кроме того, методом рефрактометрии регистрируется суммарное содержание кратных связей ненасыщенных жирных кислот в составе триглицеридов жира. Метод же ИКС НПВО позволяет исследовать изменение частот валентных и деформационных колебаний СН-группировок при двойной связи, метиленовых групп и С–О-связей, отражающих состав и структурные различия образцов, во многом обусловленные индивидуальным строением триглицеридов и их ассоциатов в составе липидов.

### Литература

1. Файвишевский М.П. Производство пищевых животных жиров. М.: Антиква, 1995. 384 с.
2. О'Брайен Р. Жиры и масла. Производство, состав и свойства, применение. СПб.: Профессия, 2007. 752 с.
3. Паронян В. Технология жиров и жирозаменителей. М.: ДелиПринт, 2006. 760 с.
4. Рудаков О.Б., Пономарев А.Н., Полянский К.К., Любарь А.В. Жиры. Химический состав и экспертиза качества. М.: ДелиПринт, 2005. 351 с.
5. Тютюнников Б.Н., Бухштаб З.И., Гладкий Ф.Ф. и др. Химия жиров. М.: Колос, 1992. 448 с.
6. O'Brien R.D., Farr W.E., Wan P.J. (Eds.) *Introduction to Fats and Oils Technology*. Champaign, IL: AOCS Press. 2000, pp. 354–357.
7. Ипатова Л.Г., Кочеткова А.А., Нечаев А.П., Тутельян В.А. Жировые продукты для здорового питания. Современный взгляд. М.: ДелиПринт, 2009. 396 с.
8. Байдалинова Л.С., Андропова С.В. Полиненасыщенные жирные кислоты рыбного сырья в технологии функциональных продуктов // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия «Процессы и аппараты пищевых производств», 2014. № 3. С. 11–20.
9. Краснюк И.И., Михайлова Г.В., Чижова Е.Т. Медицинские и лечебно-косметические средства. М: Медицина, 2006. 240 с.
10. Schacky C. Omega-3-Fettsäuren in der Kardiologie – neueste Entwicklungen. *MMW-Fortschritte der Medizin Originalien*. 2007, no. 3, pp. 97–101.
11. Титов В.Н., Лисицын Д.М. Жирные кислоты: физическая химия, биология и медицина. Москва: Триада, 2006. 670 с.
12. Панфилова Н.Е. Молоко и здоровье. Минск: Ураджай, 1998. 239 с.
13. Паронян В.Х., Скрябина Н.М. Аналитический контроль и оценка качества масложировой промышленности. М.: ДелиПринт, 2007. 312 с.
14. Глазырина Ю.А., Сараева С.Ю., Козицина А.Н., Герасимова Е.Л., Матерн А.И. Оптические методы в фармацевтическом анализе: лабораторный практикум. Екатеринбург: Изд-во Урал. гос. ун-та, 2015. 96 с.
15. Нечипоренко А.П., Плотникова Л.В., Нечипоренко У.Ю., Мельникова М.И., Успенская М.В. Исследование растительных масел и их купажей методами ИК спектроскопии отражения и рефрактометрии // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия «Процессы и производств». 2018. № 1(35). С. 3–14.
16. Кизеветтер И.В. Жиры морских млекопитающих. Владивосток: Примор. краев. изд-во, 1953. 104 с.
17. Репников Б.Т. Товароведение и биохимия рыбных товаров. Москва: Дашков и К. 2007. 146 с.
18. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М.: МГУ, 2012. 55 с.
19. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных /пер. с англ. Б.Н. Тарасевич. М.: Мир; Бинوم. Лаборатория знаний, 2006. 438 с.
20. Полянский К.К., Снегирев С.А., Рудаков О.Б. Дифференциальный термический анализ пищевых жиров. Москва: ДелиПринт, 2004. 84 с.
21. Верещагин А.Г. Биохимия триглицеридов. М.: Наука, 1972. 308 с.
22. Соколов А.А. Физико-химические и биохимические основы технологии мясopодуKтов. М.: Пищевая промышленность, 1965. 490 с.
23. Шеламова С. А. Биотехнологические основы конверсии триглицеридов. Воронеж: Научная книга, 2008. 145 с.
24. Исаев В.А. Кормовая рыбная мука и рыбные жиры: технология, оборудование, эксперимент, исследования. М.: Мир и Согласие, 2011. 284 с.

### References

1. Faivishevskii M.P. *Proizvodstvo pishchevykh zhivotnykh zhirov* [Production of edible animal fats]. Moscow, Antikva Publ., 1995, 384 p.
2. O'Brien R.D. *Zhiry i masla. Proizvodstvo, sostav i svoistva, primenenie* [Fats and oils. Production, composition and properties, application]. St. Petersburg, Profession Publ., 2007, 752 p.
3. Paronyan V. *Tekhnologiya zhirov i zhirozamenitelei* [Technology of fats and fat substitutes]. Moscow, DeliPrint Publ., 2006, 760 p.
4. Rudakov O.B., Ponomarev A.N., Polyanskii K.K., Lyubar' A.V. *Zhiry. Khimicheskii sostav i ekspertiza* [Fats. Chemical composition and quality expertise]. Moscow, DeliPrint Publ., 2005, 351 p.
5. Tyutyunnikov B.N., Bukhshtab Z.I., Gladkii F.F. et al. *Khimiya zhirov* [Chemistry of fats]. Moscow, Kolos Publ., 1992, 448 p.
6. O'Brien R.D., Farr W.E., Wan P.J. (Eds.) *Introduction to Fats and Oils Technology*. Champaign, IL: AOCS Press. 2000, pp. 354–357.
7. Ipatova L.G., Kochetkova A.A., Nechaev A.P., Tutel'yan V.A. *Zhirovye produkty dlya zdorovogo pitaniya. Sovremennyi vzglyad* [Fat products for a healthy diet. Modern view]. Moscow, DeliPrint Publ., 2009, 396 p.

8. Baidalinova L.S., Andronova S.V. Polinenasyshchennye zhirnye kisloty rybnogo syr'ya v tekhnologii funktsional'nykh produktov [Polyunsaturated fatty acids of fish raw materials in the technology of functional products]. *Processes and Food Production Equipment*, 2014, no. 3, pp. 11–20.
9. Krasnyuk I.I., Mikhailova G.V., Chizhova E.T. *Meditsinskie i lechebno-kosmeticheskie sredstva* [Medical and medical cosmetics]. Moscow, Meditsine Publ., 2006, 240 p.
10. Schacky C. Omega-3-Fettsäuren in der Kardiologie – neueste Entwicklungen. *MMW-Fortschritte der Medizin Originalien*. 2007, no. 3, pp. 97–101.
11. Titov V.N., Lisitsyn D.M. *Zhirnye kisloty: fizicheskaya khimiya, biologiya i meditsina* [Fatty acids: physical chemistry, biology and medicine]. Moscow, Triad Publ., 2006, 670 p.
12. Panfilova N.E. *Moloko i zdorov'e* [Milk and health]. Minsk, Uradzhai Publ., 1998, 239 p.
13. Paronyan V.Kh., Skryabina N.M. *Analiticheskii kontrol' i otsenka kachestva maslozhirovoi promyshlennosti* [Analytical control and quality assessment of the fat-and-oil industry]. Moscow, DeliPrint Publ., 2007, 312 p.
14. Glazyrina Yu.A., Saraeva S.Yu., Kozitsina A.N., Gerasimova E.L., Matern A.I. *Opticheskie metody v farmatsevticheskom analize: laboratornyi praktikum* [Optical methods in pharmaceutical analysis: laboratory workshop]. Ekaterinburg, Ural State University Publ., 2015, 96 p.
15. Nechiporenko A.P., Plotnikova L.V., Nechiporenko U.Yu., Mel'nikova M.I., Uspenskaya M.V. Issledovanie rastitel'nykh masel i ikh kupazhei metodami IK spektroskopii otrazheniya i refraktometrii [Research of vegetable oils and their blends by IR-spectroscopy of reflection and refractometry]. *Processes and Food Production Equipment*. 2018, no. 1(35), pp. 3–14.
16. Kizevetter I.V. *Zhiry morskikh mlekopitayushchikh* [Fats of marine mammals]. Vladivostok, Primorsky regional publ., 1953, 104 p.
17. Repnikov B.T. *Tovarovedenie i biokhimiya rybnykh tovarov* [Commodity science and biochemistry of fish products]. Moscow, Dashkov and K Publ., 2007, 146 p.
18. Tarasevich B.N. *IK spektry osnovnykh klassov organicheskikh soedinenii* [IR spectra of the main classes of organic compounds] Resource materials. Moscow, Moscow state university Publ., 2012, 55 p.
19. Pretsch E., Bühlmann P., Affolter C. *Structure Determination of Organic Compounds. Tables of Spectral Data*. Springer, 2000 (Russ. ed. Structure Determination of Organic Compounds. Tables of Spectral Data. Moscow, Mir:Binom. Laboratory of knowledge Publ., 2006. 438 p.)
20. Polyanskii K.K., Snegirev S.A., Rudakov O.B. *Differentsial'nyi termicheskii analiz pishchevykh zhirov* [Differential thermal analysis of edible fats]. Moscow, DeliPrint Publ., 2004, 84 p.
21. Vereshchagin A.G. *Biokhimiya triglitseridov* [Biochemistry of triglycerides]. Moscow, Science Publ., 1972. 308 p.
22. Sokolov A.A. *Fiziko-khimicheskie i biokhimicheskie osnovy tekhnologii myasoproduktov* [Physico-chemical and biochemical basis of meat products technology]. Moscow, Food industry Publ., 1965, 490 p.
23. Shelamova S.A. *Biotekhnologicheskie osnovy konversii triglitseridov* [Biotechnological bases of triglyceride conversion]. Voronezh, Scientific book Publ., 2008, 145 p.
24. Isaev V.A. *Kormovaya rybnaya muka i rybnye zhiry: tekhnologiya, oborudovanie, eksperiment, issledovaniya* [Feed fish meal and fish oils: technology, equipment, experiment, research]. Moscow, Peace and Harmony Publ., 2011. 284 p.

Статья поступила в редакцию 29.10.2018