

**СОДЕРЖАНИЕ ПОЛИНЕНАСЫЩЕННЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ В ОРЕХАХ КЕДРОВЫХ,
ПРОИЗРАСТАЮЩИХ В ЦЕНТРАЛЬНОМ И ЮЖНОМ РАЙОНАХ КРАСНОЯРСКОГО КРАЯ**

Г.Г. Чепелева, А.А. Анникова*

Статья посвящена исследованию жирнокислотного состава семян кедровых орехов, собранных в различных районах Красноярского края.

Прошедшее столетие ознаменовано широкомасштабным развитием науки и техники во всем мире. Вместе с тем необходимо отметить, что всеобщая индустриализация и научно-технический прогресс не решили, а, наоборот, усугубили проблемы, связанные с экологической обстановкой, с нарушением структуры питания, как в России, так и во всем мире. Как показывают многочисленные исследования, человек испытывает дефицит витаминов, макро- и микроэлементов, полиненасыщенных жирных кислот, полноценных белков, пищевых волокон. Одним из путей решения задачи правильного питания является привлечение местного дикорастущего растительного сырья.

Сосна кедровая сибирская (*Pinus Sibirica Du Tour*). Широко известны целительные свойства кедровой хвои, богатой эфирными маслами, обладающими противогрибковыми и фитонцидными свойствами; кедровой смолы, способствующей заживлению ран и язв; прочной, выделяющей тонкий аромат и дезинфицирующей помещения кедровой древесины [3, 8].

Одно из главных достоинств кедровых орехов – это их высокая пищевая ценность, семена кедрового сибирского считаются экологически чистым продуктом. Ценность его не только в уникальном химическом составе (ядро ореха содержит аминокислоты, макро-, микроэлементы, витамины, полиненасыщенные жирные кислоты), а также в том, что кедр является нашим, местным растительным сырьем, что немаловажно для здоровья сибиряков и вместе с тем имеется возможность решить проблему использования дикорастущего сырья на региональном рынке. Его семена могут использоваться не только в производстве высококачественного кедрового масла, но и в изготовлении напитков, кондитерских изделий, мороженого и в других отраслях пищевой промышленности [6].

Экспериментальная часть. Объектами исследования были два образца кедрового ореха урожая 2004 года, собранного в Уярском и Ужурском районах Красноярского края.

Анализ липидов. В состав липидов кедрового ореха входят полиненасыщенные жирные кислоты, и одной из задач, поставленных нами, было изучить их качественный и количественный состав.

Состав масел изучался нами методом газожидкостной хроматографии [1, 9]. Орехи растирали, заливали 20 мл горячего изопропанола и кипятили в течение 3 минут для инактивации липазной активности. После охлаждения доливали 20 мл хлороформа и оставляли на ночь при комнатной температуре. После добавления 10 мл воды и разделения фаз собирали нижний хлороформный слой, водную фазу обрабатывали хлороформом, хлороформные фракции объединяли, обезвоживали пропусканием растворителя через безводный сернокислый натрий, собирали во взвешенную колбу. Растворитель отгоняли на ротаторном испарителе, липиды досушивали в эксикаторе, их количество определяли взвешиванием [4].

Метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК) получали после кислотного метанолиза липидов [2,7]. Метанолиз липидов проводили в смеси метанола и серной кислоты (50:1 по объему) при температуре 90 °С в течение двух часов на водяной бане, используя обратный холодильник. По окончании метанолиза добавляли двойной объем воды и эфиры жирных кислот, трижды экстрагировали из реакционной смеси гексаном. Гексановый экстракт промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и осушали пропусканием

* © Г. Г. Чепелева, Красноярский государственный торгово-экономический институт; А. А. Анникова, Красноярский кооперативный техникум экономики, коммерции и права, 2006.

через слой безводного Na₂SO₄. Затем гексан отгоняли на роторном испарителе. Пробы растворяли в бензоле и хранили при минус 20 °С до проведения анализа [4].

МЭЖК анализировали на хромато-масс-спектрометре GCD plus (Hewlett Packard, США), используя капиллярную колонку HP-FFAP длиной 30 м и внутренним диаметром 0.25 мм. Условия хроматографирования: газ-носитель – гелий, скорость – 1 мл/мин; температура ввода проб – 220 °С, начальная температура хроматографирования – 120 °С, подъем температуры до 190 °С со скоростью 3 °С/мин, 5 мин – изотермальный режим, и далее до 230 °С со скоростью 10 °С/мин и 20 мин изотермальный режим: температура интерфейса – 240 °С, температура ионного источника –175 °С; режим электронного удара при 70 eV; режим сканирования фрагментов от 45 до 450 m/z при 0.5 с/сек. Положение двойных связей в ненасыщенных ЖК устанавливали по масс-спектрам диметилкоксазолиновых производных (ДМОЗ) жирных кислот. ДМОЗ были приготовлены следующим образом [11]: 0.2 мл 2-амино-2-метил-1-пропанола было добавлено к омыленным липидам, через раствор пропускался гелий, колба плотно закрывалась и нагревалась до 190 °С в течение 2 ч. Затем к реакционной смеси добавлялось 2 мл дистиллированной воды, раствор подкисляли, ДМОЗ экстрагировали смесью гексана-ацетона (96:4 по объему).

Качество растительных масел определяется их жирнокислотным составом. Известно, что растительные жиры являются одним из основных источников ненасыщенных жирных кислот, ряд из которых жизненно необходимы (эссенциальны) для организма человека. К ним относятся линолевая и линоленовая кислоты, которые не синтезируются человеком, но необходимы для синтеза более ненасыщенных длинноцепочечных кислот, таких как арахидоновая, эйкозапентаеновая и докозагексаеновая. Последние три кислоты не только компоненты клеточных мембран, но и предшественники ряда важных биологически активных веществ – простагландинов, выполняющих регуляторные функции в клетках.

Таблица

**Состав жирных кислот липидов кедровых орехов
(% от суммы жирных кислот)**

Кислота	Мол. ион ДМОЗ МЭЖК	Диагностические ионы, характеризующие положение двойных связей в молекуле ЖК с метильного конца	Орех, Уяр	Орех, Ужур
Миристиновая 14:0			0.068	0.069
Пальмитиновая 16:0			6.436	7.625
Пальмитолеиновая 16:1 ω7	307	208-196	0.085	0.283
Гептадекановая 17:0			0.090	0.075
Гептадеценовая 17:1 ω8	321		0.078	0.082
Стеариновая 18:0			3.169	3.991
Олеиновая 18:1 ω9	335	208-196	21.771	26.159
Октадекадиеновая 18:2 ω9,13	333	208-196, 180*	1.621	1.872
Линолевая 18:2 ω6	333	248-236, 208-196	44.331	38.387
Октадекатриеновая 18:3 ω6, 9, 13	331	246-234, 206-194, 180*	18.697	16.842
α-линоленовая 18:3 ω3,6,9	331	288-276, 248-236, 208-196	0.308	0.454
Эйкозановая 20:0			0.307	0.422
Эйкозеновая 20:1 ω9	363	236-222	0.996	1.499
Эйкозодиеновая 20:2 ω6	361	276-264, 222-210	0.627	0.682
Эйкозатриеновая 20:3 ω6,9,12	359	274-262, 234-222, 180-168	1.159	1.216
Эйкозатриеновая 20:3 ω7, 11, 15	359	288-276, 234-222, 208*	0.133	0.132
Доказановая 22:0			0.117	0.212

* Приведены масс-спектры для ДМОЗ-производных жирных кислот.

Поэтому нами был исследован состав жирных кислот кедровых орехов. В таблице представлены результаты качественного и количественного состава жирных кислот кедровых орехов, приведены основные данные масс-спектрометрии диметилкоксазолиновых производных ненасыщенных метиловых эфиров жирных кислот, на основании которых осуществлена их идентификация. В составе жирных кислот ядра кедровых орехов, не зависимо от места сбора, обнаружено 17 жирных кислот. Насыщенные кислоты составляли 10-12 % от суммы жирных кислот. Пальмитиновая и стеариновая кислоты являлись основными представителями этой группы кислот. Относительное содержание миристиновой, гептадекановой, эйкозановой и докозановой кислот не превышало 0.07-0.45 %. Относительное содержание моноеновых кислот колебалось от 23 до 28 %, причем на долю олеиновой кислоты приходилось 21.7–26.1 % от суммы жирных кислот. Пальмитолеиновая, гептадеценовая и эйкозеновая кислоты были минорными компонентами в общем спектре жирных кислот. Основная полиненасыщенная кислота кедрового ореха – диеновая линолевая кислота. Ее содержание колебалось от 38 до 44 % в зависимости от места сбора орехов. Другим минорным представителем диеновых кислот ω 6 семейства была эйкозодиеновая кислота, относительное содержание которой не превышало 0.7 %. Среди триеновых кислот были обнаружены α-линоленовая, эйкозатриеновая, но их содержа-

ние не превышало 1 % от суммы жирных кислот. Нужно отметить, что структура всех перечисленных выше полиеновых кислот традиционна, цис-двойные связи в них разделены одной метиленовой группой. Среди жирных кислот кедровых орехов были обнаружены соединения, время удерживания и масс-спектры которых не соответствовали традиционным полиеновым жирным кислотам. К таким кислотам относятся октадекатриеновая ω 6, 9, 13, содержание которой в кедровом масле составляло более 16 % от суммы жирных кислот, а также октадекадиеновая ω 9,13 и эйкозатриеновая ω 7,11,15 кислоты, являющиеся минорными компонентами кедровых орехов. Для идентификации положения двойных связей были получены масс-спектры ДМОЗ производных соответствующих кислот, представленных на рисунке. Масс-спектры однозначно указывают на то, что одна из двойных связей в этих кислотах отделена от соседней более чем одной метильной группой (m/z диагностического фрагмента 180 или 208). Кроме того, хорошо видны фрагменты, указывающие положение двойных связей с метильного конца. Полученные масс-спектры ДМОЗ – производных жирных кислот позволили нам с большой вероятностью провести идентификацию нетрадиционных полиеновых кислот. Наши данные хорошо согласуются с результатами канадских исследователей, которые одними из первых доказали присутствие в липидах кедра полиненасыщенных кислот с полиметиленовыми вставками между двойными связями [10].

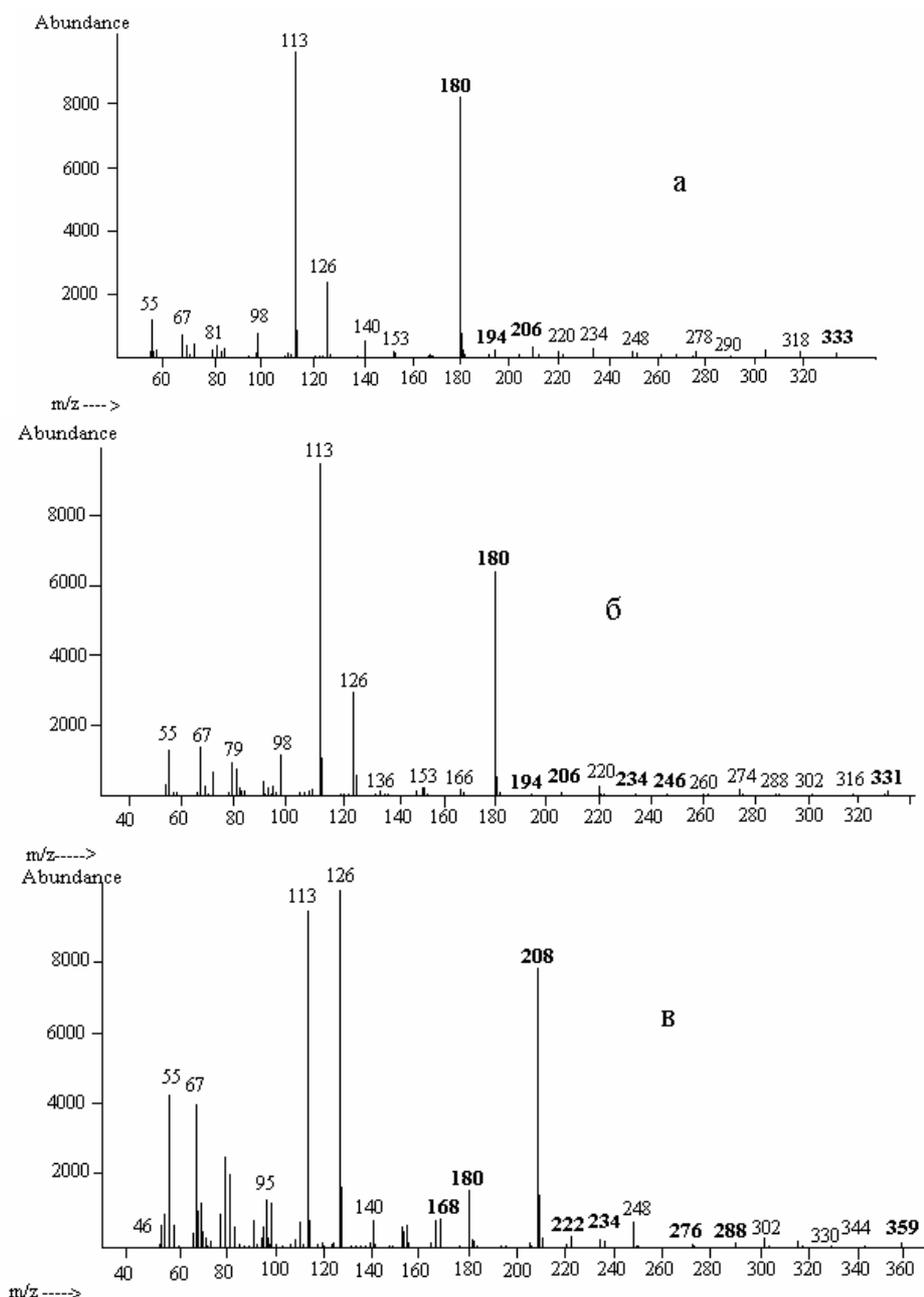


Рис. Масс-спектры ДМОЗ производных C18:2 ω 9,13 (а); C18:3 ω 6, 9,13 (б); C20:3 ω 7, 11, 15 (в). Жирным шрифтом выделены фрагменты, по которым определялось положение двойных связей

Результаты таблицы свидетельствуют о том, что состав жирных кислот кедровых орехов, собранных в разных районах, несколько различался. Так, орех Ужурского района характеризуется более высокой насыщенностью жирных кислот за счет большего содержания в них пальмитиновой и олеиновой кислот, и существенно меньше в его составе жирных кислот линолевой кислоты по сравнению с Уярским районом. Однако в абсолютных значениях по содержанию полиеновых кислот кедровый орехов Ужурского района не уступал Уярскому (41.3 и 43.8 % к АСВ соответственно).

Полученные данные по масличности семян кедра сибирского характеризуют их как ценное пищевое и техническое сырье, что позволяет дифференцированно подходить к использованию семян для различных целей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ Р 51483-99. Масла растительные и жиры животные. Определение методом газовой хроматографии массовой доли метиловых эфиров жирных кислот к их сумме. Введен с 01.01.2000.
2. ГОСТ Р 51486-99. Масла растительные и жиры животные. Получение метиловых эфиров жирных кислот. Введен с 01.01.2001
3. Бех И.А. Сибирское чудо-дерево / И.А. Бех, И.В. Таран. - Новосибирск, 1979. – 126 с.
4. Брицке М.Э. Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ / М.Э. Брицке. - М.: Химия, 1982. - 222 с.
5. Воробьев В.Н., Воробьева Н.А. и др. Семена кедр Сибирского / В.Н. Воробьев, Н.А. Воробьева и др.. - Новосибирск: Наука, 1979. – 129 с.
6. Ефремов А.А. Перспективы малотоннажной переработки кедровых орехов в продукты пищевого и технического назначения / А.А. Ефремов // Химия растительного сырья. – 1998. - № 3. – С. 83.
7. Кейтс М. Техника липидологии. Выделение, анализ и идентификация липидов / М. Кейтс. - М.: Мир. 1975. 305 с.
8. Матвеева Р.Н. Полезные свойства и методы размножения кедр сибирского / Р.Н. Матвеева, О.Ф. Бутова, Н.П. Братилова. – Красноярск: СибГТУ, 2003. – 154с.
9. Christie W.W. Gas chromatography and lipids. A practical guide. The Oily Press, Ayr, Scotland, 1989. 230 p.
10. Spitzer V. 1997. Structure analysis of fatty acids by gas chromatography-low resolution electron impact mass spectrometry of their 4,4-dimethylxazoline derivatives, a review. Prog. Lip. Res. V. 35. p. 387-408.

FATTY ACID STRUCTURE OF PINENUTS OF THE CENTRAL AND SOUTHERN DISTRICTS OF KRASNOYARSK REGION

G.G. Chepeleva, A.A. Annikova

The article is devoted to the research of the fatty acid structure of pine nuts seeds collected in various districts of Krasnoyarsk territory.