

Широкомасштабное исследование рынка показало, что потребители исключительно хорошо осведомлены о пользе для здоровья, которую обеспечивает наличие рыбьего жира в рационе. В результате этого информированные потребители активно читают ярлыки с ингредиентами в поиске оптимальных преимуществ длинноцепочных омега-3 жирных кислот.

Полученный из жира холодноводной рыбы, концентрат этиловых эфиров (ЕЕ) РОПУФА «75» n-3 содержит большие количества биоактивных жирных кислот ЭПК и ДГК, чем обычные рыбы жиры, что делает его привлекательным ингредиентом для производителей биологически активных добавок и продуктов питания. РОПУФА «75» n-3 дезодорирован и имеет превосходные органолептические характеристики. Более того, он имеет устойчивый состав и стабилизирован для оптимального использования. Но производство этого продукта достаточно сложное. Нейл Макфарлейн объясняет научные аспекты разработки этого ценного и разностороннего продукта.

Рыба без рыбного привкуса

Концентрат этиловых эфиров жирных кислот РОПУФА «75» n-3



Нейл Макфарлейн, DSM Nutritional Products

За последние 15 лет было получено множество данных о пищевой ценности насыщенных жирных кислот, транс-артефактах процесса гидрирования и диетических дозах омега-6 и омега-3. Сейчас признается, что способность организма синтезировать длинноцепочные омега-3 жирные кислоты ограничена, а также что ЭПК (эйкозапентаеновая кислота) и ДГК (докозагексаеновая кислота) должны составлять часть нашего ежедневного рациона.

Пищевая важность длинноцепочных омега-3 жирных кислот ЭПК и ДГК уже достаточно хорошо известна. Тем не менее, у потребления жирных кислот с пятью или шестью двойными связями есть и обратная сторона: они очень быстро окисляются и приобретают неприятный запах и привкус.

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Ориентировочное руководство, описывающее сопротивляемость к окислению многих распространенных пищевых масел и жиров, было выпущено К.Г. Бергером в 1989 году (1). Группа с самой высокой сопротивляемостью включает какао-масло, пальмовое масло, пальмовое масло и гидрогенизированные жиры. Эта группа наиболее устойчива к окислению, поскольку данные продукты имеют очень низкое содержание полиненасыщенных жирных кислот. Следующая группа включает земляной орех (арахис), кунжут, семя хлопчатника, оливки, маис (кукуруза), подсолнечник и сафлор. Далее следуют соевое и

рапсовое масла, содержащие до 10% б-линоленовой кислоты, имеющей три двойные связи. Эти два масла имеют высокое содержание естественных токоферолов (органических соединений, состоящих из различных метилированных фенолов). И наконец наименее устойчивая группа включает молочный жир, свиное сало и саломас. Причина неустойчивости данной группы заключается в том, что входящие в нее вещества могут содержать до 2% б-линоленовой кислоты, и антиоксидантный уровень этих жиров очень низок.

С тех пор как Бергер впервые составил этот список, появилось множество новых масел, которые гораздо менее стабильны, чем многие из указанных выше веществ. Эти новые масла включают масло энотеры (70% линоленовой кислоты и 10% г-линоленовой кислоты [ГЛК]), масло бурачника (35% линоленовой кислоты и 23% ГЛК), льняное масло (более 50% б-линоленовой кислоты), фунгальные масла, богатые арахидоновой кислотой (более 40%), и жиры из морских рыб и нерыбных объектов промысла, богатые ЭПК и ДГК. Кроме этих встречающихся в природе масел, имеются концентраты этиловых эфиров ЭПК и ДГК, а также восстановленные глицериды, богатые ГЛК или ЭПК и ДГК. Таким образом становится понятна исключительная сложность производства, очистки и обеспечения приемлемого вкуса и окислительной стабильности концентратов ЭПК и ДГК, предназначенных для питания человека.

ПАТЕНТОВАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ДЕЗОДОРАЦИИ И СТАБИЛИЗАЦИИ

POPUFA® «75» n-3 EE, сложная этиловая эфирная форма омега-3 длинноцепочных полиненасыщенных жирных кислот (ДЦ ПНЖК), представляет собой жидкий маслянистый продукт с концентрацией омега-3 жирных кислот в форме этиловых эфиров. Имеет высокое содержание ЭПК и ДГК, а также превосходные сенсорные качества благодаря уникальной запатентованной технологии дезодорации и стабилизации.

ДВОЙНАЯ ПРОБЛЕМА

Естественные триглицериды из некоторых видов рыб обычно имеют концентрацию омега-3 в диапазоне 10% - 30%. Дальнейшая концентрация этих веществ не только сложная, но и дорогостоящая, поскольку очень малое их количество содержит две жирные кислоты ЭПК или ДГК. Ввиду вышеуказанного дальнейшая концентрация продолжается посредством преобразования естественных триглицеридов в этиловые эфиры, после чего полученные таким способом этиловые эфиры дистиллируются до образования углеродной фракции $C_{20} - C_{24}$ с обогащенной ЭПК и ДГК. В ходе данной процедуры можно получить концентраты, содержащие более 60% ЭПК и ДГК при общем содержании омега-3 до 80%.

Однако у этого подхода есть один недостаток. Удвоение общего содержания омега-3 продуктов может привести к удвоению концентраций примесей, имеющихся в них. Таким образом, концентраты требуют особых процедур очистки и обработки.

КАЧЕСТВЕННЫЕ КРИТЕРИИ

При производстве такого продукта как POPUFA® «75» n-3 EE необходимо соблюсти четыре важнейших качественных критерия:



Производство
POPUFA® «75» n-3 EE

- достижение уровней примесей по крайней мере в пределах регуляторных ограничений, если не ниже;

- минимизация ущерба продукту в ходе процедуры очистки, в особенности сохранение низкого уровня транс-жирных кислот;

- устранение неприятного вкуса и запаха рыбы, чтобы получить продукт с превосходным ароматом; и

- использование эффективной антиоксидантной формулы, чтобы обеспечить превосходную окислительную стабильность продукта при использовании.

ПРОБЛЕМА ПРИМЕСЕЙ

Много внимания уделялось проблеме проглатывания рыбой загрязняющих агентов, присутствующих в море. Неизбежно ставились вопросы о соотношении риска/ пользы получения жизненно важных питательных веществ посредством употребления рыбы с одной стороны и приемом в пищу целого коктейля токсинов с другой. Загрязняющие агенты, которые обычно проглатываются рыбой, включают тяжелые металлы, мышьяк, ртуть, диоксины, фураны, диоксиноподобные ПХД (полихлорированные бифенилы), пестициды и полиароматические углеводороды.

Нерафинированные рыбные масла часто содержат до 25 частиц на миллион мышьяка и значительные количества прочих тяжелых металлов. Тем не менее, простая процедура нейтрализации для сокращения содержания свободных жирных кислот снижает уровень таких тяжелых металлов до нескольких частиц на миллиард. Уровни мышьяка, свинца и кадмия в POPUFA® «75» n-3 EE исключительно низки, что демонстрирует чистоту этого продукта.

Проблема содержания ртути у некоторых видов рыбы (например, у акулы и рыбы-меч) также привлекала существенное внимание в последние годы, при этом было опубликовано множество статей о том, что потребление ЭПК и ДГК приведет к ртутному отравлению. Вероятно, некоторые виды рыб действительно содержат значительные количества ртути, и не существует каких-либо способов удалить этот загрязняющий агент из рыбы до приема ее в пищу. Тем не менее, если извлечь из рыбы жир, содержащий длинноцепочные омега-3 ПНЖК, можно получить конечный продукт с исключительно низким содержанием ртути. Уровень ртути в POPUFA® «75» n-3 EE ниже предела обнаружения, 10 частиц на миллиард. Поэтому потребители могут быть уверены, что можно получать суточную дозу длинноцепочных омега-3 жирных кислот без одновременного потребления ртути из определенных жирных пород рыб.

POPUFA® «75» n-3 EE имеет исключительно низкие уровни железа и меди – важный фактор для обеспечения превосходной окислительной стабильности. Никаких инструкций в отношении этих металлов не предусмотрено ни Советом по надзору за питанием (CRN), ни какими-либо иными регуляторными органами.

Из 209 родственных соединений ПХД очень немногим Всемирная организация здравоохранения (ВТО) присвоила токсический эквивалент, при этом не существует никаких доказательств того, что уровни родственных соединений CRN – токсических химикалий, образующихся в процессе ферментации (макс. 90 частиц на миллиард) – соотносятся с уровнями токсических родственных соединений ВТО. ВТО предписывает максимум 10 пикограммов (пг) WHO TEQ (токсический эквивалент)/ грамм для диоксинов, фуранов и диоксиноподобных ПХД. Из разрешенных 10 пг WHO TEQ, не более 2 пг WHO TEQ/ г масла допускается для диоксинов и фуранов.

POPUFA® «75» n-3 EE обычно имеет содержание диоксинов и фуранов не более 0,03 – 0,45 пг WHO TEQ/ г и 0,0 – 0,19 пг WHO TEQ/ г для диоксиноподобных ПХД. Некоторые производители пытаются продемонстрировать превосходство своей продукции, публикуя низкие значения для этих загрязняющих агентов. По-моему, это больше не является рыночным дифференциатором. Большинство производителей имеют настолько низкие уровни диоксинов, фуранов и диоксиноподобных ПХД, что они приближаются к пределу чувствительности анализа.

Уровень транс-жирных кислот необходимо минимизировать, и в то время как существуют эффективные способы их измерения в растительных маслах при помощи техники инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием и газовой хроматографии (GC), их измерение в рыбьих жирах гораздо более затруднительно. Стараясь создать более точную картину, компания DSM Nutritional Products провела испытание, в ходе которого были получены транс-изомеры ЭПК и ДГК путем реакции чистых цис-молекул с толуолсульфокислотой, после чего было проведено исследование полученного результата при помощи газовой хроматографии и высокоэффективной жидкостной хроматографии (HPLC) на колонках серебра с масс-спектрометрическим детектированием химической ионизации при атмосферном давлении. Даже при 100 м колонке GC выпадение транс-изомеров ЭПК и ДГК далеко от идеальных показателей, но по нашим оценкам POPUFA® «75» n-3 EE содержит около 0,4% транс-изомеров ЭПК и ДГК. При использовании колонок серебра HPLC наблюдается гораздо больше изомеров ЭПК и ДГК. Хотя выпадение более очевидно, тем не менее рассчитанный уровень транс-изомеров ЭПК и ДГК 0,5% близок к показателю, полученному в ходе газовой хроматографии.

ЭТОТ РЫБНЫЙ ЗАПАХ

Существует сфера, где есть четкое отличие между POPUFA® «75» n-3 EE и конкурентными продуктами – хотя на это обращают мало внимания, как торговые ассоциации, так и регуляторные органы. Не существует каких-либо норм относительно про-оксидантов - железа или меди, окислительной стабильности или вторичных продуктов окисления, придающих продукту рыбный привкус и запах. Соответствующие нормы имеются для пероксидного числа (PV: 10 макс.), для р-анизидинового числа (AnV: 20 макс.) и для ТОТОХ (2Xrv+p-AnV 25 макс.), но это очень большие значения окисления.

Почему так много продуктов ЭПК и ДГК настолько нестабильны к окислению, и почему их вкус настоль-

ко неприятен? Причина этого в том, что ЭПК и ДГК содержат пять и шесть двойных связей, соответственно, и эти двойные связи являются химически реактивными центрами, в которых создаются многие молекулы вкуса и запаха. Более того, удвоение содержания ПНЖК делает концентрат этиловых эфиров еще более нестабильным к окислению.

Данный механизм типичен для всех ненасыщенных жирных кислот. Во-первых, кислород реагирует с двойными связями с образованием пероксидов при наличии металлических катализаторов. Эти пероксиды не имеют ни вкуса, ни запаха, но являются нестабильными. Они распадаются на многие виды вторичных продуктов окисления, и именно эти вторичные продукты формируют вкус и запах. Некоторые из них очень привлекательны, большинство вообще не

улавливается носом, но некоторые имеют очень сильный запах. Этот запах настолько силен, что даже нетренированный нос может моментально его уловить при концентрации только несколько частиц на миллиард. Таким образом, различные пероксиды формируют различные запахи и привкусы:

- пероксиды масла олеиновой кислоты образуют деканаль и 2-ундеканаль;

- пероксиды масла линолевой кислоты образуют гексаналь, пентаналь, 2-гептаналь, 2, 4-декадиеналь;

- масла линолевой кислоты образуют пропионовый альдегид, 3, 6-нонадиеналь, 2, 4, 7-декатриеналь, 2, 4-гептадиеналь, 3-гексаналь, 2-пентаналь;

- масла гамма-линоленовой и арахидоновой кислот образуют пентаналь, гексаналь, 2, 4-нонадиеналь;

- масла стеарионовой кислоты (*Echium*) образуют запах и привкус рыбы;

- масла ЭПК и ДГК образуют запах и привкус рыбы.

Фотоокисление или реакция с липоксигеназой образует различные пероксиды, которые в свою очередь вызывают появление различных альдегидов и привкусов.

Пытаясь разработать концентраты сложных эфиров с превосходным вкусом и окислительной стабильностью, компания DSM Nutritional Products потратила много лет на оценку всех широко известных тестов жидкостной химической обработки на липидное окисление. Наша оценка не дала результатов. Мы потратили годы, чтобы осознать, что привкусы и запахи настолько сильны, что тесты жидкостной хими-



ческой обработки просто недостаточно чувствительны; они не могут соперничать с человеческим носом.

Мы обнаружили, что сразу после производства концентрат сложного эфира имеет чистый фруктовый запах. Однако он быстро утрачивается, и появляются неприятный рыбный запах и привкус. Точно так же обычные антиоксиданты, используемые для стабилизации большинства концентратов сложных эфиров и восстановленных глицеридов, перестают действовать, и начинается скрытое окисление. Это можно было наблюдать, когда мы проверяли профиль паровой фазы типичного концентрата сложных эфиров на рынке США. Чтобы получить точный профиль такого скрытого окисления, мы использовали времяпролётное масс-спектрометрическое сканирование, при этом полная масса варьировалась до 500 раз в секунду. Для дальнейшей проверки мы использовали двухуровневую газовую хроматографию.

ИЗМЕРЕНИЕ РЫБНЫХ СВОЙСТВ

В процессе разработки продукта с длинноцепочными омега-3 жирными кислотами, нам необходим автоматизированный тест для измерения рыбных свойств. Т.е. нам нужны «аналитические глаза», чтобы помочь инженерам-химикам и технологам, создающим продукт, так же, как и нашим специалистам по внедрению продукта и клиентам. Самым трудным моментом всегда было найти молекулы, связанные с рыбным запахом и привкусом, т.е. необходимо было работать на уровне чувствительности, эквивалентной человеческому носу.

Для этих целей мы создали индекс FAST™ (Fatty Acid Smell & Taste). Путем микроэкстракции твердой фазы берется образец паровой фазы рыбьего жира, концентрата сложных эфиров, порошка длинноцепочной омега-3 жирной кислоты, эмульсии или пищи, и такая паровая фаза вводится в газовый хроматограф, который отделяет молекулы с плохим запахом. Наконец, отобранные молекулы измеряются в элюированной колонке посредством аммиак-отрицательной масс-спектрометрии химической ионизации. Таким образом получают значение на шкале рыбных свойств.

Шкала человеческого вкуса разделена на семь делений, где значение «один» соответствует отличным вкусовым качествам, а значение «семь» настолько отрицательное, что достигает предела сенсорного насыщения человека.

Мы проверили рыбные свойства восьми продуктов на рынке США. Пять из этих продуктов были концентратами сложных эфиров этила и восстановленными глицеридами. Их вкус очень отдавал рыбой, причем значения вкуса варьировались от 1073 до 2396. Остальные три образца были стандартными рафинированными рыбьими жирами. У этих продуктов показатель рыбных свойств был намного ниже (82 – 111), но в контексте шкалы рыбных свойств чело-



века от одного до семи, продукты отличались высокими рыбными свойствами. В отличие от них показатель рыбных свойств POPUFA® «75» n-3 EE равен двум.

Интересно, что уже в 1987 году Ст. Анджело и др. обнаружили, что пиковые значения, зафиксированные в процессе газового спектрографического анализа для паровой фазы сырых и рафинированных рыбьих жиров, имели сходные показатели. Это свидетельствует о том, что рафинированные рыбьи жиры не были достаточно хорошо обработаны в процессе инкапсуляции и подверглись окислению. Таким образом, вкус и тех, и других отдавал рыбой. Кажется, что за это время картина совсем не улучшилась – в самом деле, с учетом стремления к более высоким концентрациям ЭПК и ДГК как концентратов сложных эфиров и восстановленных глицеридов, продукты намного больше отдают рыбой, чем жиры.

В заключение можно сказать, что польза для здоровья полиненасыщенных длинноцепочных омега-3 жирных кислот может быть обеспечена для производителей биологически активных добавок, продуктов питания и прикорма в приемлемой стабильной форме без запаха - но только если будут применяться самые высокие стандарты производства и контроля качества. «Рыба без рыбьего привкуса» - исключительно вопрос качества.

ЛИТЕРАТУРА

1. Berger, K.G. (1989) Practical measures to minimize rancidity in processing and storage, *Rancidity in Foods*, Ed. J.C. Allen and R.J. Hamilton, Second Edition, Elsevier Applied Science, ISBN 1-85166-327-4.
2. St. Angelo, A.J., Dupuy, H.P. and Flick, G.J. (1988) Investigation of fish oil quality by direct capillary gas chromatography, *J. Food Qual.*, 10: 393-405

Более подробную информацию о полезных свойствах полиненасыщенных жирных кислот омега 3 Вы можете получить на сайте www.fatsoflife.com, либо в представительстве компании «DSM Nutritional Products» в Москве, тел. +7(495)9806060.