

УДК 664.951.037.5 : 664.951.22

ОБ ИЗМЕНЕНИИ КАРОТИНОИДОВ И ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ
В ЖИРЕ КАСПИЙСКОЙ КИЛЬКИ
ПРИ ЕЕ ЗАМОРАЖИВАНИИ И ХОЛОДИЛЬНОМ ХРАНЕНИИЛ.Г.Павельева, В.В.Власова
(КаспНИРХ)

Липиды сельдевых рыб, в том числе и каспийской кильки, характеризуются высоким содержанием полиненасыщенных жирных кислот. При исследовании условий замораживания и холодильного хранения сельдевых рыб особое внимание уделяют процессам, протекающим в жировой ткани. Замораживание и холодильное хранение каспийской кильки сопровождается подкожным пожелтением, которое связано с окислением жира и является признаком снижения качества мороженой рыбы.

Подкожное пожелтение рыб как в нашей, так и в зарубежной литературе объясняется изменением жировых и сопутствующих им красящих веществ - каротиноидов. Однако природа веществ, вызывающих пожелтение подкожных тканей кильки, полностью не изучена. Этому актуальному вопросу и посвящена данная работа.

Мороженую кильку заготавливали в юго-западной части Каспийского моря на добывающем рыбоморозильном судне РМС "Каспий" в мае 1970 г., на РМС "Печора" в мае 1971 г., на РМС "Обь" в октябре 1971 г. На замораживание направляли кильку сразу после вылова. Температура в теле рыбы после замораживания была минус 18-19⁰С. Мороженую кильку глазировали водой, водным раствором альгината натрия, водным раствором прополиса и лимонной кислоты, водой с предварительной промывкой рыбы до замораживания раствором полифосфатов. Контрольным образцом служила рыба без глазури.

Раствор альгината натрия приготавливали следующим образом: 1% альгината натрия, 0,7% молочной кислоты и 0,03% хлористого кальция добавляли в воду, предназначенную для глазировки брикетов /5/.

Для приготовления водного раствора прополиса и лимонной кислоты концентрацией 0,01% каждого компонента к массе воды использовали спиртовый экстракт прополиса с исходной концентрацией 0,3 г вещества на 10 мл этанола /3/.

Одну партию кильки перед замораживанием промывали в водном растворе, содержащем 12% триполифосфата натрия на 4% однозамещенного фосфата калия. После замораживания рыбу глазировали водой. Было установлено, что предварительная обработка полифосфатами повышает водоудерживающую способность тканей рыбы при дефростации. Рыбу в трюме судна хранили при температуре минус 23-25⁰С в течение 10-15 дней, на берегу - в холодильниках № 1 и 2 Астраханского рыбокомбината при двух температурных режимах: при минус 12-15⁰С и при минус 19-22⁰С.

Кильку хранили до момента перехода ее во II сорт и проводили органолептические осмотры рыбы через 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120 и 135 суток. В эти же сроки изготавливались консервы "Сардины каспийские в масле", которые затем рассматривались на дегустационных совещаниях.

Чтобы установить подкожное пожелтение, кильку отваривали в воде, так как в этом случае не повреждается кожный покров, что имеет значение при определении цвета подкожного жира.

В жире рыбы определяли содержание альдегидов и перекисей, в неомыляемой части жира - каротиноидов. Устанавливали также химическую природу каротиноидов путем снятия спектра их спиртового элюата на спектрофотометре СФ-4. в диапазоне длин волн 400-500 ммк, сравнивали полученные спектральные кривые с имеющимися в литературе спектрами чистых каротиноидов. В море, на местах лова, заготавливали исходные образцы жира и экстракт каротиноидов из тканей и кожи кильки свежей и непосредственно после замораживания.

Для химических исследований применяли следующие методы.

1. Для извлечения каротиноидов из кожи брали 150 г кильки и скальпелем снимали с нее кожу, которую измельчали на кусочки 3-4 мм и помещали в фарфоровую ступку. Пробу заливали 300 мл хлороформа и 50 мл этанола и в течение 15 мин. пестиком перетирали в хлороформно-этаноловой среде. Затем прибавляли еще 30 мл хлороформа и содержимое перетирали 5 мин., после чего приливали 10 мл воды. Полученную смесь пропускали через бумажный фильтр в сухую склянку с притертой пробкой, из полученной мисцеллы выделяли каротиноиды по методу адсорбционной хроматографии /8/.

Тупки кильки после снятия кожи измельчали дважды на мясорубке с диаметром отверстий 3 мм и извлекали липиды экстракцией смеси хлороформа и этанола.

2. Содержание альдегидов определяли по методу ВНИИХ в модификации Любавиной (1964).

3. Перекисное число определяли титрованием мисцеллы жира 0,01%-ным раствором гипосульфита натрия /7/.

Органолептический осмотр опытных образцов мороженой кильки показал, что подкожное пожелтение у кильки образуется сразу же после замораживания только что выловленной рыбы, а также у кильки, хранившейся перед замораживанием 6 ч при температуре 0°.

При пробе на варку кильки, выгруженной из морозильных аппаратов, было обнаружено, что 20-25% рыб имели подкожное пожелтение. Признаков окисления жира не ощущалось, килька имела запах, свойственный свежей рыбе. В образцах кильки, хранившейся 0,5-1 мес. 22-27% рыбок было с поверхностным пожелтением, а признаков окисления жира как в консервах, так и в вареной рыбе обнаружено не было.

И у кильки, хранившейся 2-2,5 мес. при температуре минус 12-15°С, и у кильки, хранившейся 3-3,5 мес. при температуре минус 19-22°С, рыб с пожелтением было 50-55%. Вкус рыбы и консервов несколько изменился. У некоторых рыбок ощущался привкус горечи и "старого жира". У образцов мороженой рыбы, глазированных в водном 1%-ном растворе альгината натрия, привкус окисленного жира появился после 4-4,5 мес.

Динамика изменения каротиноидов при замораживании и хранения каспийской кильки. Данные органолептических осмотров согласуются с изменением пигментных веществ - каротиноидов. Установлено, что в коже каспийской кильки непосредственно после вылова содержится 1,35-1,5 мг% каротиноидных веществ. В тканевом жире этой же кильки их содержание незначительно (0,2-0,3 мг%). Каротиноидов в тканевом жире кильки спустя 5-6 ч после замораживания было 1,3-1,4 мг%, а в коже этой же кильки - 0,2-0,3 мг%. Этот факт свидетельствует, по-видимому, о миграции каротиноидов из кожи в подкожную жировую ткань. Данный вывод согласуется с работами Агжитовой /1, 2/ и Яковлевой /9/.

Наличие глазировочной пленки не предотвращает, но несколько замедляет процесс окисления каротиноидов. В контрольных образцах кильки каротиноиды разрушаются после 1-1,5 мес. хранения (табл. I).

Таблица I

Изменение содержания каротиноидов (в мг%) в жире кильки в зависимости от температуры и продолжительности хранения мороженой рыбы

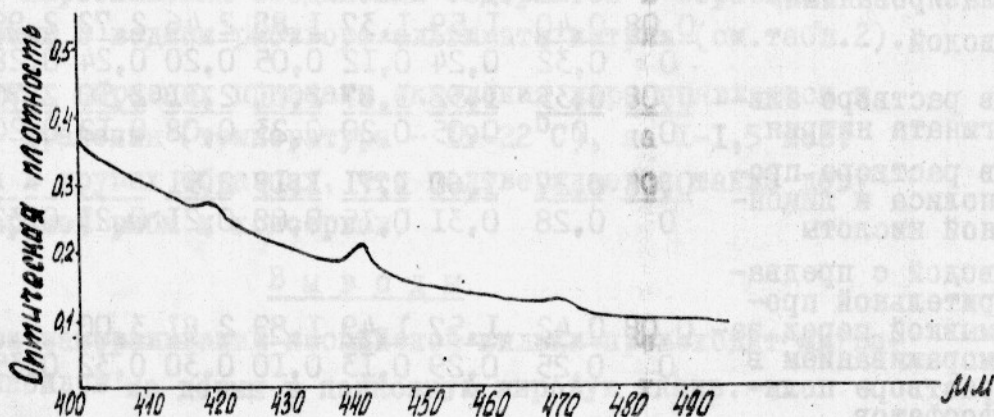
Мороженая килька	Температура хранения, °С	Продолжительность хранения, сутки					
		0	15	30	45	60	75
Без глазировочных покрытий (контроль)	-19-22	1,71	0,82	0,64	0,42	0,20	0,08
	-12-15	1,71	0,83	0,61	0,38	0,19	0,07
Глазированная водой	-19-22	1,71	0,91	0,75	0,57	0,34	0,15
	-12-15	1,71	0,88	0,77	0,55	0,31	0,12
в водном растворе альгината натрия	-19-22	1,71	0,92	0,88	0,75	0,39	0,19
	-12-15	1,71	0,90	0,84	0,70	0,40	0,18
в водном растворе прополиса и лимонной кислоты	-19-22	1,71	0,90	0,86	0,72	0,41	0,18
	-12-15	1,71	0,90	0,80	0,69	0,38	0,16
водой с предварительной промывкой перед замораживанием в растворе полифосфатов	-19-22	1,71	0,93	0,87	0,76	0,38	0,10
	-12-15	1,71	0,92	0,83	0,71	0,35	0,15

В образцах с глазировочными покрытиями разрушение каротиноидов наблюдается к 2-2,5 мес. хранения.

Исследования показали, что подкожное пожелтение мороженой кильки на ранних периодах хранения объясняется присутствием жировых пигментных веществ каротиноидов.

Спределение природы каротиноидов жира кильки проводили при помощи спектрофотометрического анализа в сочетании с колоночной адсорбционной хроматографией.

Для этого каротиноидные вещества после их выделения из жира кильки исследованы на спектрофотометре СФ-4А в диапазоне длин волн 400-600 мкм. В качестве элюата применяли этанол. Спектр поглощения каротиноидов кильки имеет следующий вид (рисунок).



Спектральная кривая каротиноидов кильки имеет три максимума, характерных для желтого пигмента тараксантина. Максимумы поглощения этого вещества в этаноле 416, 442, 471 мкм /4/.

Как видно из рисунка, первый максимум несколько смещен и совпадает с длиной волны 420 мкм, два других точно совпадают. Такое смещение можно объяснить, по-видимому, присутствием следов других каротиноидов. В основном же в коже каспийской кильки пигмент желтого цвета — тараксантин.

Изменение содержания продуктов окисления жира кильки при холодильном хранении. Параллельно с изучением изменений красящих веществ в жире кильки определялось содержание продуктов окисления: перекисей и карбонильных соединений, регистрируемых бензидиновыми числами. По результатам исследований 1970 и 1971 г. лучшие согласования с органолептикой показали карбонильные соединения.

Как видно из данных табл.2, содержание перекисных соединений в жире то нарастает, то уменьшается независимо от продолжительности и температуры хранения, а также вида образца.

Таблица 2

Изменение содержания продуктов окисления в жире мороженой кильки в зависимости от продолжительности хранения

Мороженая килька	Продолжительность хранения, сутки								
	0	15	30	45	60	90	105	120	135
Температура минус 12-15°C									
Без глазури (контроль)	$\frac{0,08}{0}$	$\frac{0,37}{0,32}$	$\frac{1,70}{0,35}$	$\frac{2,04}{0,067}$	$\frac{2,21}{0,03}$	$\frac{2,35}{0,16}$	$\frac{2,85}{0,20}$	$\frac{3,20}{0,29}$	-
Глазированная водой	$\frac{0,08}{0}$	$\frac{0,40}{0,32}$	$\frac{1,59}{0,24}$	$\frac{1,37}{0,12}$	$\frac{1,88}{0,05}$	$\frac{2,46}{0,20}$	$\frac{2,72}{0,24}$	$\frac{2,99}{0,28}$	-
в растворе альгината натрия	$\frac{0,08}{0}$	$\frac{0,35}{0}$	$\frac{1,52}{0,05}$	$\frac{1,87}{0,20}$	$\frac{2,01}{0,23}$	$\frac{2,31}{0,08}$	$\frac{2,50}{0,12}$	$\frac{2,70}{0,20}$	-
в растворе прополиса и лимонной кислоты	$\frac{0,08}{0}$	$\frac{0,27}{0,28}$	$\frac{1,60}{0,31}$	$\frac{1,71}{0,15}$	$\frac{1,19}{0,08}$	$\frac{2,51}{0,21}$	-	-	-
водой с предварительной промывкой перед замораживанием в растворе полифосфатов	$\frac{0,08}{0}$	$\frac{0,42}{0,25}$	$\frac{1,57}{0,29}$	$\frac{1,49}{0,13}$	$\frac{1,82}{0,10}$	$\frac{2,81}{0,30}$	$\frac{3,00}{0,32}$	-	-
Температура минус 19-22°C									
Без глазури (контроль)	$\frac{0,09}{0,02}$	$\frac{0,114}{0,15}$	$\frac{1,16}{0,28}$	$\frac{1,12}{0,39}$	$\frac{1,27}{0,09}$	$\frac{1,70}{0,16}$	$\frac{1,89}{0,22}$	$\frac{2,25}{0,30}$	$\frac{2,70}{0,37}$
Глазированная водой	$\frac{0,09}{0}$	$\frac{0,110}{0,08}$	$\frac{1,31}{0,35}$	$\frac{1,25}{0,45}$	$\frac{1,72}{0,47}$	$\frac{1,85}{0,12}$	$\frac{2,20}{0,14}$	$\frac{2,35}{0,18}$	$\frac{2,50}{0,25}$
в растворе альгината натрия	$\frac{0,09}{0}$	$\frac{0,111}{0,06}$	$\frac{0,25}{0,27}$	$\frac{0,29}{0,38}$	$\frac{0,51}{0,12}$	$\frac{0,99}{0,14}$	$\frac{1,35}{0,21}$	$\frac{1,91}{0,25}$	$\frac{2,20}{0,30}$
в растворе прополиса и лимонной кислоты	$\frac{0,09}{0}$	$\frac{0,110}{0,09}$	$\frac{0,42}{0,31}$	$\frac{0,67}{0,45}$	$\frac{1,27}{0,47}$	$\frac{1,56}{0,15}$	$\frac{1,89}{0,09}$	$\frac{2,12}{0,20}$	$\frac{2,41}{0,28}$
водой с предварительной промывкой перед замораживанием в растворе полифосфатов	$\frac{0,09}{0}$	$\frac{0,110}{0}$	$\frac{0,43}{0,29}$	$\frac{0,51}{0,60}$	$\frac{1,15}{0,64}$	$\frac{1,75}{0,21}$	$\frac{2,01}{0,15}$	$\frac{2,30}{0,21}$	$\frac{2,52}{0,32}$

Примечание. В дробях: в числителе - альдегидное число; в знаменателе - перекисное число.

Содержание карбонильных соединений в жире кильки увеличивается в зависимости от сроков хранения во всех образцах от незначительных величин (0,35-0,40 мг% после 15 суток хранения) до 2,7-3 мг% (после 105-120 суток хранения), когда рыба переходит во II сорт с явными признаками окисления жира. Увеличение содержания карбонидов связано с температурой холодильного хранения: при минус 19-22⁰С вещества в жире кильки накапливаются несколько медленнее, чем при минус 12-15⁰С (см.табл.2).

Количество карбонильных соединений в жире мороженой кильки зависит от вида глазировочного покрытия. При одинаковых условиях хранения (температура, продолжительность) меньшее количество карбонильных соединений содержится в образцах, глазированных в водном растворе альгината натрия (см.табл.2).

В данных образцах признаки окисления жира появляются к 4-4,5 мес. хранения (температура - 19-22⁰С), на 1-1,5 мес. позже, чем в других образцах, что подтверждается также дегазацией вареной рыбы и консервов.

В ы в о д ы

1. При замораживании каспийской кильки происходит миграция каротиноидов из дермы в подкожную жировую ткань.

2. Количество каротиноидов в тканевом жире кильки через 5-6 ч после замораживания находится в пределах 1,3-1,4 мг%.

3. Получен абсорбционный спектр каротиноидов каспийской кильки, принадлежащий пигменту тараксантину.

4. При хранении мороженой кильки в течение 2-2,5 мес. каротиноиды разрушаются и жир окисляется, что регистрируется увеличением содержания карбонильных соединений в тканевом жире рыбы.

5. Для удлинения сроков хранения мороженой каспийской кильки можно рекомендовать глазировочное покрытие водным 1%-ным раствором альгината натрия.

Л и т е р а т у р а

1. Агжитова Л.А. О природе раннего пожелтения мороженой рыбы. "Рыбн.хоз-во", 1967, № 8.
2. Агжитова Л.А. Об определении качества мороженой рыбы. "Рыбн.хоз-во", 1969, № 4.
3. Алтуфьева К.А. Рекомендации по производству мороженой рыбы с применением прополиса. СибНИРХ, 1970.
4. Гудвин Г. Сравнительная биохимия каротиноидов. М., изд-во "Иностран. лит.", 1954.
5. Конокотин Г.С., Зуйкова Л.П. Замораживание и хранение рыбы в альгинате. "Рыбн.хоз-во", 1960, № 10.
6. Любавина Л.А. Объективный метод определения степени окисления жира шолоной сельди. "Рыбн.хоз-во", 1964, № 5.
7. Лазаревский А.А. Техно-химический контроль в рыбообработывающей промышленности. М., Пищепромиздат, 1955.
8. Савинов Б.П., Гриндберг Ф.Л. К вопросу о химической природе красящих веществ лепестков подсолнечника. ДАН СССР. Т.23, № 1, 1950.
9. Яковлева З.А. О переходе каротиноидов из кожи в подкожный жир рыбы при замораживании и холодильном хранении. "Вопр. питания", 1970, № 6.

Примечание. В дробях: в числителе - абсолютное число;
в знаменателе - порокисное число.

ON CHANGES IN LIPIDS AND CAROTENOID SUBSTANCES
IN CASPIAN KILKA DURING FREEZING AND COLD STORAGE

L.G.Pavelyeva, V.V.Vlasova

S U M M A R Y

Changes in the lipid and carotenoid substances of frozen kilka during cold storage were investigated. Lipids were extracted with the mixture of ethanol and chloroform. The carotenoid substance content was determined by the chromatographic column technique. It was found that the dermal layers contained a complex of carotenoid substances amounting to 1.3-1.5 mg% which passed into the subcutaneous fatty tissue while freezing. The yellow colouration at the early stages of storage was attributed to the presence of carotenoids and not related to lipid oxidation.