

УДК 664.955.2 : 664.951.12

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ИКРЕ  
ОСЕТРОВЫХ РЫБ В ПРОЦЕССЕ ХРАНЕНИЯ

М.В.Калантарова, И.А.Шижканова, Г.Н.Соколова,  
А.М.Камалетдинова, В.И.Ижбердиева

Важным показателем качества пищевых продуктов, в том числе и икры, является их вкус, который может быть первичным — присущим данному продукту, и вторичным — возникающим при его обработке и хранении. Изменение вкуса определяется качественным и количественным составом веществ, образующихся при расщеплении белков, жиров, углеводов, а также при взаимодействии этих веществ.

Наши прежние исследования показали, что икра осетровых рыб имеет многокомпонентную систему вкусовых и ароматообразующих веществ, в которую входят спирты, эфиры, углеводороды, аминокислоты и карбонильные соединения. Вакуумной дистилляцией и последующим разделением методом газожидкостной хроматографии из различных образцов икры было выделено 27-30 компонентов, расшифровано 17, из них 11 оказались карбонильными соединениями.

Предшественниками карбонильных соединений в икре могут быть жир и аминокислоты. В результате окисления жира образуются высоко- и низкомолекулярные кетоны и альдегиды; при дезаминировании аминокислот также появляются различные по характеру (алифатические и ароматические, кислые и нейтральные) карбонильные соединения.

Поскольку карбонильные соединения, содержащие осмофорные группировки, могут участвовать в создании аромата и вкуса (Головин и др., 1964; Мохначев, Кузьмин, 1966), необходимо было исследовать качественный состав и количественное соотно-

шение карбонильных соединений икры и их влияние на изменение ее вкуса при хранении.

### Методика работы

Для выяснения влияния группы карбонильных соединений на вкусовые качества икры исследовали свежую (необработанную) икру белуги, севрюги и осетра, а также приготовленную зернистую баночную икру сразу после изготовления и в процессе ее хранения.

Икру обрабатывали или одной поваренной солью, или солью с консервантом, в качестве которого использовали смесь уротропина с триполифосфатом натрия, предложенную М.В.Калантаровой, З.П.Волгушевой и И.К.Роговой и в настоящее время широко используемую промышленностью. Свежую икру осетра, кроме того, обрабатывали формальдегидом по способу, разработанному теми же авторами.

Карбонильные соединения выделяли из икры в виде 2,4-динитрофенилгидразонов методом отгона с паром. Гидразоны экстрагировали бензолом и после удаления растворителя перекристаллизовывали из этилацетата. Разделение карбонильных соединений проводили методом нисходящей хроматографии на бумаге в системе диметилформамид-циклогексан (Крылова, Лясковская, 1965).

Идентифицировали компоненты путем сравнения  $R_f$  удерживания, характера спектральных кривых, максимумов поглощения и цвета полос выделенных соединений и чистых веществ - "свидетелей".

Для возможности сравнения состава карбонильных соединений различных образцов икры выделенные компоненты группировали по значениям коэффициентов удерживания, характеру спектральных кривых и максимумов поглощения. Нумерация выделенных соединений во всех случаях была единой. Неидентифицированные компоненты охарактеризованы по их принадлежности к алифатическим или ароматическим соединениям.

Количество карбонильных соединений определяли спектрофотометрическим методом (Крылова, Лясковская, 1965) по калибровочным графикам в пересчете на ацетальдегид и вычисляли в мг/100 г икры.

## Результаты исследований

Качественный состав карбонильных соединений и содержание их компонентов в свежей икре разных видов осетровых рыб (белуга, севрюга, осетр), как и в икре разных экземпляров рыб одного вида, различен (табл. I). В икре севрюги при большом количестве алифатических карбонильных соединений совершенно не обнаружено ароматических. В икре осетра наряду с алифатическими карбонильными соединениями найдены ароматические с  $R_1$  - удерживания, равным 0, которые расшифровать не удалось.

В отличие от икры севрюги и осетра в икре белуги обнаружено четыре ароматических и гетероциклических соединения: гликолевый и кротоновый альдегиды, бензальдегид и оксипропиофенон, количество которых составляет 75,8% от общего содержания карбонильных соединений в икре.

Состав карбонильных соединений икры в процессе посола сильно меняется, особенно в случае применения консервантов (см. табл. I и 2).

Группа карбонильных соединений с числом углеродных атомов от 3 до 8 при посоле с консервантом икры всех видов осетровых исчезает, а при посоле без консерванта - полностью сохраняется в икре севрюги и частично белуги. Резкое различие наблюдается в содержании формальдегида. В икре осетра, промытой перед посолом раствором формальдегида, содержание его после посола составляет 42% общего количества карбонильных соединений; в икре, обработанной смесью уротропина с триполифосфатом, содержится, 88-95% формальдегида; в икре, обработанной одной поваренной солью - около 10%.

Высокое содержание формальдегида в икре, обработанной уротропином, объясняется тем, что сам уротропин является продуктом конденсации формальдегида. При введении его в икру он переходит в связанное с белком состояние. Однако при выделении карбонильных соединений из икры в результате создания кислой среды (за счет введения  $O, In H_2SO_4$ ) уротропин выделяет формальдегид, который и улавливается при отгоне с паром. В процессе хранения икры содержание формальдегида падает, что свидетельствует о продолжающемся его взаимодействии с белковыми веществами. Так как источником повышенного

количества формальдегида в икре являются консерванты (раствор формальдегида и уротропин), изменение содержания карбонильных соединений в икре во время ее хранения вычислено за вычетом формальдегида. Полученные значения отдельно алифатической и ароматической групп этих соединений представлены в табл.3.

Таблица I

Содержание карбонильных соединений в свежей икре (в мг%)

Номер поло- сы	Соединения	Белу- га	Севрю- га	О с е т р <sup>x)</sup>		
<u>Алифатические альдегиды</u>						
3	Формальдегид	-	0,64	2,82	1,01	1,72
4	Ацетальдегид	1,15	1,61	0,15	0,28	0,19
5	Пропионовый	0,73	0,35	-	0,08	-
6	Масляный	0,26	0,07	-	-	-
7	Н и изо-валериановый	-	0,06	-	-	-
8	Гексилый	0,09	0,08	-	0,05	-
9	Гептиловый	-	0,15	-	-	-
10	Октиловый	0,14	-	-	-	-
11	Нониловый	0,20	0,26	следы	0,08	-
12	Дециловый	0,67	следы	0,46	0,74	0,24
0	Неидентифицированные	-	0,10	-	2,38	-
1		следы	5,19	-	6,72	-
2		-	-	1,70	-	1,46
	Итого	3,24	8,51	5,13	11,34	3,61
<u>Ароматические и гете- роциклические</u>						
0, I	Неидентифицированные	-	-	1,96	-	2,72
1 <sup>I</sup>	Гликолевый альдегид	0,78	-	-	-	-
2 <sup>I</sup>	Неидентифицированные	-	-	-	0,40	-
2 <sup>II</sup>	Бензальдегид	1,04	-	-	-	-
4 <sup>I</sup>	Неидентифицированные	-	-	следы	-	-
7 <sup>I</sup>	Кротоновый альдегид	0,17	-	-	-	-
8 <sup>I</sup>	Оксипропиофенон	8,14	-	-	-	-
9 <sup>I</sup>	Оксибензальдегид	-	-	-	следы	-
	Итого	10,13	-	1,96	0,40	2,72
	Всего	13,37	8,51	7,09	11,74	6,33

x) Различие состава карбонильных соединений в икре отдельных экземпляров осетра определяет разнообразие ее привкусов.

Таблица 2

Содержание летучих карбонильных соединений в икре сразу после посола (в мг%)

Номер поло- сы	Соединения	Белуга		Севрюга		Осетр с консер- вантом
		с кон- серван- том	без кон- сер- ванта	с кон- серван- том	без кон- сер- ванта	
0, I	Алифатические	158	4,05	9,05	0,12	1,62
0, I	Ароматические	0,71	-	0,52	-	2,50
I <sup>1</sup>	Гликолевый альдегид	0,52	0,53	-	-	-
2	Ароматические	-	-	-	2,70	-
2 <sup>"</sup>	Бензальдегид	-	0,49	-	-	-
3	Формальдегид	94,94	0,79	79,91	0,90	3,69
4	Ацетальдегид	1,57	0,73	0,27	1,53	0,27
5	Пропионовый альдегид	-	0,14	-	0,38	-
6	Масляный альдегид	-	0,07	-	0,08	-
7	Ароматические	-	-	-	0,05	-
8	Гексилловый альдегид	-	-	-	0,04	-
9	Гептиловый альдегид	-	-	-	0,13	-
9 <sup>"</sup>	Бутилэтил кетон	-	-	-	-	0,06
10	Нонилловый альдегид	-	0,17	-	0,20	0,19
11	Дециловый альдегид	0,23	0,50	0,11	0,26	0,47
	Итого	99,55	7,47	89,86	6,39	8,80

Примечания: 1. В качестве консерванта икры белуги и севрюги использовали смесь уротропина с триполифосфатом натрия, икры осетра - формальдегид.

2. Судя по максимумам поглощения, в образце севрюги с уротропином в полосе 0,1 наряду с неидентифицированным карбонильным соединением присутствует и формальдегид.

Оказалось, что при хранении икры белуги, севрюги и осетра, обработанной одной поваренной солью, сумма карбонильных соединений увеличивается за счет алифатических. В икре осетра после трех месяцев хранения алифатические карбонильные соединения составляют около 94% их общего количества; в икре белуги и севрюги - соответственно 87 и 96%. В образцах икры, консервированной уротропином с триполифосфатом натрия, через четыре с половиной месяца хранения содержание ароматических

карбонильных соединений повышается почти вдвое (икра белуги и осетра) или более чем втрое (икра севрюги).

Таблица 3

Изменения содержания летучих карбонильных соединений в икре при ее хранении (в мг%)

Консервант	Соединения	Сроки хранения, мес.				
		0	1,5	3,0	4,5	6,0
Икра белуги						
Уротропин с триполи- фосфатом натрия	Алифатические	3,38	6,31	3,69	0,95	1,70
	Ароматические	1,23	0,42	0,56	2,50	0,87
	Всего	4,61	6,73	4,25	3,45	2,57
Без кон- серванта	Алифатические	5,66	-	5,68	6,79	-
	Ароматические	1,02	-	0,54	1,02	-
	Всего	6,68	-	6,22	7,81	-
Икра севрюги						
Уротропин с триполи- фосфатом натрия	Алифатические	9,43	6,40	0,57	1,28	-
	Ароматические	0,52	0,82	1,38	1,66	-
	Всего	9,95	7,22	1,95	2,94	-
Без кон- серванта	Алифатические	4,74	-	12,89	-	-
	Ароматические	2,75	-	0,56	-	-
	Всего	7,49	-	13,45	-	-
Икра осетра						
Уротропин с триполи- фосфатом натрия	Алифатические	-	0,54	5,11	0,47	-
	Ароматические	-	1,02	1,50	2,84	-
	Всего	-	1,56	6,61	3,31	-
Формаль- дегид	Алифатические	1,38	1,60	0,53	5,52	8,53
	Ароматические	1,28	4,86	7,90	2,25	14,07
	Всего	2,66	6,46	8,43	7,77	22,60
Без кон- серванта	Алифатические	-	-	23,35	-	-
	Ароматические	-	-	1,56	-	-
	Всего	-	-	24,91	-	-

Алифатические соединения изменяются без четкой закономерности. В икре осетра, промытой формальдегидом, количество алифатических карбонильных соединений интенсивно возрастает после трех месяцев хранения; содержание ароматических соединений, несмотря на некоторые колебания, повышается интенсивнее, чем в икре, обработанной уротропином.

Сопоставление органолептических свойств икры с содержанием в ней карбонильных соединений показало определенную закономерность: чем скорее в икре появляются органолептические признаки окисления жира, тем больше в ней карбонильных соединений. В образцах икры севрюги и осетра, обработанных одной поваренной солью, окисление жира (более сильное в икре осетра) отмечено через три месяца хранения; содержание карбонильных соединений соответственно составляло 13,45 и 24,91 мг%. В икре белуги окисления жира не замечено и после четырех с половиной месяцев хранения; карбонильных соединений в ней значительно меньше — 7,81 мг. Выраженное окисление жира в икре осетра, промытой формальдегидом, появилось к шести месяцам хранения; карбонильных соединений при этом оказалось 22,60 мг% (см. табл. 3, 4).

Это позволяет считать, что появление признаков окисления жира в икре связано с возрастанием карбонильных соединений, тем более что в образцах икры, имеющих признаки окисления жира, преимущественно накапливаются алифатические соединения, источником образования которых является жир.

Введение консервантов тормозит рост карбонильных соединений и влияет на качественный состав образующихся веществ, вызывая преимущественно накопление ароматических соединений.

Таблица 4

Изменения состава карбонильных соединений (в мг%) икры при хранении

Номер поло- сы	Соединения	Белуга		Севрюга		Осетр		
		Сроки хранения, мес.						
		6	4,5	4,5	3	4,5	6	3
		Уротропин с трипо- лифосфа- том	Без кон- серванта	Уротропин с трипо- лифосфа- том	Без кон- серванта	Уротропин с трипо- лифосфа- том	Формаль- дегид	Без кон- серванта
0, I	Алифатические	-	5,43	0,75	11,63	-	1,50	21,38
0, I	Ароматические	0,36	-	0,44	-	0,63	4,41	-
1	Гликоловый альдегид	0,80	-	-	-	-	-	-
2	Ароматические	-	0,80	-	0,49	0,77	-	1,07
3	Формальдегид	46,98	1,25	67,50	0,76	70,00	9,80	1,02
4	Ацетальдегид	0,31	0,38	0,33	0,39	0,32	2,52	0,93
5	Пропионовый альдегид	0,17	-	-	0,09	-	0,75	0,44
5	Ароматические	-	-	-	-	-	1,61	-
6	Масляный альдегид	-	0,19	-	0,09	-	-	-
6	Ароматические	0,20	0,10	0,71	0,07	0,95	0,91	0,27
7	н. и изо-валериановый альдегид	-	-	-	0,08	-	-	-
7	Кротоновый альдегид	0,17	0,12	0,31	-	0,19	0,54	0,22
8	Гексилловый альдегид	-	0,53	-	0,27	-	-	0,34
8	Ароматические	-	-	0,20	-	0,30	-	-
9	Гептиловый альдегид	0,14	-	-	-	-	-	-
10	Октиловый альдегид	-	-	-	-	-	-	-
11	Нонилловый альдегид	-	0,26	-	0,15	-	-	0,11
12	Децилловый альдегид	0,42	следы	0,20	0,19	0,15	-	0,25
	Всего	49,55	9,06	70,44	14,21	73,31	22,04	26,03
	Наличие признаков окис- ления жира	нет	нет	нет	легкое окисление	нет	слабое окисление	сильное окисление



## В ы в о д ы

1. Количественный и качественный состав карбонильных соединений свежей икры осетровых рыб определяется видом и особенностями отдельных экземпляров рыб, что может оказать влияние на специфичность ее аромата.

2. Появление признаков окисления жира в икре при ее хранении связано с возрастанием в ней карбонильных соединений, главным образом алифатических.

3. Изменение состава и содержания карбонильных соединений в икре при ее хранении в основном зависит от вида консерванта, применяемого при ее обработке.

### Список использованной литературы

Головня Р.В., Миронов Г.А., Соколов С.Д. Химия запаха пищевых продуктов. - "Успехи химии", 1964, т.33, вып.7, 35 с.

Крылова Н.Н., Лясковская Ю.Н. Физико-химические методы исследования продуктов животного происхождения. М., "Пищевая промышленность", 1965, 315 с.

Мохначев И.Г., Кузьмин М.П. Летучие вещества пищевых продуктов. М., "Пищевая промышленность", 1966, 191 с.

Changes in the composition of carbonyl  
compounds in sturgeon caviar at storage

Kalantarova M.V., Shishkanova I.A.  
Sokolova G.N., Kamaletdinova A.M.  
Izhberdieva V.I.

S u m m a r y

Carbonyl compounds are investigated to reveal the nature of substances governing changes in the flavour of caviar at storage. Eggs of great sturgeon, sturgeon and star sturgeon as well as caviar processed from the same eggs are studied. Formaldehyde and urotropin with sodium tripolyphosphate are also tested as conserving agents. Volatile carbonyl compounds are liberated from the caviar by steam distillation and divided by paper chromatography.

The qualitative and quantitative compositions of aliphatic and aromatic volatile carbonyl compounds in the caviar made of eggs of great sturgeon, star sturgeon and sturgeon differ greatly which causes differences in their taste. The group of aromatic carbonyl compounds increase at storage mainly in the caviar treated with conserving agents, and the group of aliphatic carbonyl compounds resulted from oxidation of oil prevail in the caviar treated with pure salt.