

derness have been shown to decrease with a subsequent rise up to the level not exceeding the initial values. Continued storage has been characterized by a decline in these values.

Since storage temperature has been shown to greatly affect both the rate and extent of the changes, it is desirable to store the product at -30°C .

УДК 664.951:639.212+665.21

СОСТАВ ТКАНЕВЫХ ЛИПИДОВ КАСПИЙСКОГО ОСЕТРА

А. М. Омаров, Ф. М. Ржавская

Пищевая ценность рыбы определяется не только составом белковых веществ, но и составом липидов. Это обусловлено различными свойствами отдельных классов липидов, а также биологической активностью некоторых жирных кислот, особенно высоконенасыщенных. Одновременно присутствие таких кислот вызывает легкую подверженность липидов окислению под воздействием кислорода воздуха и ферментов микроорганизмов. Во время хранения рыб и рыбных продуктов, особенно в мороженом виде, их качественное состояние снижается вследствие окисления находящихся в них липидов. В связи с этим сведения о составе липидов позволяют охарактеризовать пищевую ценность рыб, а также с достаточной степенью достоверности прогнозировать их относительную устойчивость к окислительной порче в процессах обработки и хранения.

Фракционный и жирнокислотный состав липидов мышечной ткани каспийского осетра (*Acipenser gulenstadti*) почти не изучен несмотря на то, что он является традиционным ценным объектом промысла.

В связи с тем что состав жирных кислот липидов зависит не только от вида рыбы, но и от других факторов, в том числе от ее физиологического состояния, нами исследован фракционный и жирнокислотный состав тканевых липидов осетра в зависимости от степени его упитанности. В мае 1975 г. на Астраханском рыбокомбинате были заготовлены четыре опытных партии (по 3 рыбы в каждой) осетра одного улова, пола (самцы), длины (94–96 см) и массы.

Для получения средней пробы с разных участков каждой рыбы определенной партии отбирали одинаковые кусочки мышечной ткани общей массой 1,5 кг. Ткань отделяли от кожи и хрящей, пропускали через предварительно охлажденную электромясорубку ЭМ-Л2;

фарш тщательно перемешивали. В средней пробе мышечной ткани стандартными методами определяли химический состав.

Из аналогичной пробы мышечной ткани извлекали липиды с помощью бинарного растворителя (хлороформа с метанолом) методом Блайя и Дайера [5, 8]. В липидах определяли показатели степени окисления (перекисное и альдегидное числа, содержание оксиранового кислорода) и гидролиза (кислотное число). Состав липидов определяли по косвенным характеристикам (содержанию неомыляемых веществ и йодному числу), а также прямыми методами - составу их отдельных классов и соотношению жирных кислот. Альдегидное число определяли по реакции с бензидином [6, 7, 21], содержание оксиранового кислорода - по реакции эпоксисоединений с бромистым водородом [15, 23], кислотное, йодное и перекисное числа - по стандартным методикам, но для определения последнего использовали раствор липидов в растворителе (мисцеллу) [14], неомыляемые вещества извлекали серным эфиром [10].

Липиды разделяли на классы с помощью тонкослойной хроматографии с использованием силикагеля ЛСЛ 254 с 13% гипса (ЧССР) и системы растворителей петролейный эфир (температура кипения до 60 °C), диэтиловый эфир, ледяная уксусная кислота в соотношениях 80:25:2 [1, 2, 9, 17].

Для качественного определения на стеклянные пластинки (13 x 18 см) вручную наносили суспензию силикагеля, которую готовили добавляя к 7 г силикагеля 13,5 мл воды. Для количественного определения на пластинки (размером 20x20 см) наносили суспензию на приборе "Лабор", ВНР (для нанесения тонких слоев), для чего к 50 г силикагеля добавляли 90 мл воды, перемешивали 3 мин в фарфоровой ступке, после чего суспензию заливали в дозатор; этого количества суспензии достаточно для нанесения слоя толщиной 0,8 мм на три пластинки, которые сушили при комнатной температуре 16-24 ч, а перед использованием активировали 1 ч при температуре 105-110 °C.

На пластинку с помощью капилляра наносили раствор липидов в хлороформе, в котором было 5 мг липидов при качественном и 50-100 мг при количественном определении.

Идентифицировали отдельные классы липидов с помощью свидетелей (растворов холестерина и олеиновой кислоты), а также по значениям R_f из литературных данных [4], кроме того, на стерны и их эфиры проводили цветную реакцию Либермана - Бурхарда. Количество каждого класса липидов определяли весовым методом [1, 4, 9].

Состав жирных кислот определяли методом газожидкостной хроматографии [3, 12, 16]. Разделению подвергали метиловые эфиры жирных кислот, которые получали путем переэтерификации липидов абсолютным метанолом в присутствии ацетилхлорида в качестве катализатора [11, 22]. Смесь метиловых эфиров жирных кислот разделяли при 200 °C на колонке 250x0,3 см, наполненной хромосорбом W, 80/100 меш с 20% этиленгликольадипата.

Для идентификации отдельных компонентов метиловых эфиров жирных кислот на хроматограммах использовали: относительные

удерживаемые объемы (по литературным данным), смесь метиловых эфиров насыщенных жирных кислот от C_{10} до C_{22} , графическую зависимость логарифмов относительного времени удерживания от числа углеродных атомов, а также вторичный стандарт – смесь метиловых эфиров жирных кислот трескового жира, как наиболее изученного [3, 12, 13, 16, 18, 19].

Количество каждого компонента определяли по площади пиков хроматограммы методом внутренней нормализации.

Общее содержание липидов в первых трех партиях рыб почти вдвое выше, чем в четвертой и в определенной мере зависит от их массы (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав (в %) мышечной ткани осетра

№ партий	Масса опытных партий, кг	Вода	Азотистые вещества (N x 6,25)	Липиды	Минеральные вещества
1-3	9,3-10,7	35,8-68,1	16,2-16,4	14,5-16,8	1,02-1,04
4	7,9-8,4	72,5	17,5	7,9	1,01

Значение показателей, характеризующих состав исследованных липидов, их качественное состояние, а также общее содержание, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Показатели качественного состояния и состава липидов осетра

№ партии	Содержание липидов, %	Перекисное число, % йода	Кислотное число, мг КОН/г	Альдегидное число, мг% коричного альдегида	Оксирановый кислород, %	Йодное число, % йода	Неомыляемые вещества, %
1	15,1	0,01	5,4	1,1	0,07	139,7	2,1
2	14,5	0,02	4,3	0,9	0,06	134,9	2,4
3	16,8	0,02	5,3	0,7	0,09	126,8	2,8
4	7,9	0,02	7,3	2,4	0,09	124,4	2,3

Низкое значение перекисных и альдегидных чисел исследованных липидов указывает на их хорошее качество, невысокое содержание в них свободных жирных кислот – на малую степень гидролиза; однако в рыбах с наименьшим содержанием липидов (четвертая партия) гидролиз был несколько интенсивнее.

Липиды осетра в основном представлены триглицеридами, выполняющими функции энергетического резерва; при этом с повышением количества общих липидов содержание глицеридов увеличивается.

Таблица 3

Фракционный состав тканевых липидов осетра

Классы липидов	Содержание липидов, %			
	15,1	14,5	16,8	7,9
Фосфолипиды + моноглицериды	11,3	10,7	10,5	8,1
Диглицериды	9,6	6,5	4,1	11,7
Стерины	6,4	5,3	4,4	6,2
Свободные жирные кислоты	6,1	5,9	5,6	10,8
Триглицериды	60,4	65,9	70,6	56,9
Эфиры стериннов + углеводороды	6,2	5,7	4,8	6,2

Из количественного соотношения отдельных жирных кислот, приведенного в табл. 4, следует, что основными кислотами липидов осетра являются следующие: миристиновая (14:0), пальмитиновая (16:0), пальмитолеиновая (16:1), стеариновая (18:0), олеиновая (18:1), эйкозеновая (20:1), арахидоновая (20:4), эйкозапентаеновая (20:5), докозагексаеновая (22:6).

Таблица 4

Состав жирных кислот общих липидов осетра, %

Кислоты	Содержание липидов, %			
	15,1	14,5	16,8	7,9
10:0				0,2
11:0				0,1
12:0				0,2
13:0				0,4
14:0	1,7	2,6	2,2	2,4
14:1 ω5	0,6	0,6	1,2	1,7
15:0	0,9	1,1	1,0	1,4
15:1 ω8	0,4	0,5	0,8	0,9
16:0	18,45	19,3	18,9	13,7
16:1 ω7	10,2	12,9	12,2	9,9
16:2 ω4	1,2	1,2	1,9	2,5
17:1 ω8	1,9	2,0	2,0	2,4
18:0	2,5	2,3	2,0	2,4
18:1 ω9	36,0	35,0	37,1	28,4
18:2 ω6	1,4	1,6	2,7	2,9
18:3 ω6	1,1	1,0	0,8	1,6
18:4 ω3	1,2	1,1	1,0	1,1
20:1 ω9	4,5	5,4	4,6	9,9
20:2 ω6	0,9	0,6	0,5	1,3
20:3 ω6	0,6	0,2	0,2	0,5
20:4 ω5	2,4	2,6	2,4	3,4

Кислоты	Содержание липидов, %			
	15,1	14,5	16,8	7,9
20:5 ω3	6,5	4,5	2,8	5,0
22:1 ω11	0,7	0,4	0,4	0,3
22:2 ω11	0,3	0,3	0,2	0,4
22:4 ω6	1,0	0,7	0,7	1,2
22:5 ω6	0,5	0,3	0,4	0,8
22:5 ω3	1,7	1,4	1,2	1,5
22:6 ω3	3,5	2,7	2,9	2,3
Насыщенные	23,6	25,3	24,1	20,8
Мононенасыщенные	54,1	56,5	58,2	54,8
Полиненасыщенные	22,3	18,2	17,7	24,5
Пентаеновые	8,7	6,2	4,3	7,2
Эссенциальные	4,9	5,2	5,6	7,9
20:1+22:1	5,2	5,8	5,8	10,2
Биологически активные	17,1	14,0	13,0	17,4

*Длина концевой углеродной цепи.

Зафиксирован весьма высокий уровень пальмитиновой и олеиновой кислот, которые составляют около 14–19 и 28–37% соответственно. С повышением упитанности рыбы содержание этих двух кислот в липидах возрастает, а уровень эйкозеновой кислоты почти вдвое снижается; намечается тенденция к снижению арахидоновой и линолевой кислот, что соответственно отражается на сумме эссенциальных кислот.

Уровень биологически активных кислот в липидах в зависимости от упитанности рыбы колеблется в относительно небольших пределах (около 13–17%) и без какой-либо закономерности. Соотношение отдельных полиненасыщенных кислот существенно не изменяется. Некоторое исключение составляет эйкозапентаеновая кислота, количество которой независимо от общего содержания липидов колеблется, но в относительно узких пределах (около 3–6,5%). Все это дает основание полагать, что повышение упитанности рыбы должно сопровождаться уменьшением устойчивости к окислению липидов при длительном холодильном хранении.

Выводы

1. Исследован фракционный состав липидов осетра и соотношение их жирных кислот в зависимости от упитанности рыбы, находящейся в пределах 7–17%.

2. Липиды осетра в основном представлены триглицеридами, а фосфолипиды составляют 8–11%. С увеличением упитанности рыбы относительное содержание триглицеридов возрастает.

3. В липидах осетра доминируют следующие жирные кислоты: ми-

ристиновая (14:0), пальмитиновая (16:0), стеариновая (18:0), олеиновая (18:1), эйкозеновая (20:1), арахидоновая (20:4), эйкозапентаеновая (20:5), докозагексаеновая (20:6) кислоты при существенном преобладании пальмитиновой и олеиновой. С увеличением количества общих липидов содержание этих двух кислот возрастает, а уровень эйкозеновой кислоты и эссенциальных кислот снижается.

4. Сумма полиненасыщенных кислот и соотношение их отдельных компонентов почти не зависят от общего количества липидов. Это позволяет полагать, что с повышением упитанности рыбы ее устойчивость к процессам окислительной порчи липидов в различных технологических процессах, а также во время хранения будет снижаться.

Список использованной литературы

1. Аман Э. Б., Смирнова Г. А. Исследование липидов мышц с помощью хроматографии в тонком слое силикагеля. - "Рыбное хозяйство", 1970, № 3, с. 65.
2. Ахрем А. А., Кузнецова А. И. Тонкослойная хроматография. М., "Наука", 1965. 175 с.
3. Берчфилд Г., Сторрс Э. Газовая хроматография в биохимии. М., "Мир", 1965, 598 с.
4. Кейтс М. Техника липидологии. М., "Мир", 1976, 220 с.
5. Кельман Л. Ф., Лясковская Ю. Н. Ускоренный метод выделения и количественного определения липидов мышечной ткани. - "Мясная индустрия СССР", 1965, № 1, с. 52-54.
6. Любавина Л. А. Объективный метод определения степени окисления жира соленой сельди. - "Рыбное хозяйство", 1964, № 5, с. 51-53.
7. К вопросу определения альдегидов в растительных маслах. - "Труды ВНИИЖ", 1961, вып. 21, с. 138-153. Авт.: В. П. Ржехин, Н. И. Погонкина, Э. К. Воронова, И. А. Соловьева.
8. Методика выделения липидов из тканей рыб, 1973, ОНТИ ВНИРО, 9 с. Авт.: Ф. М. Ржавская, Т. А. Дубровская, А. М. Макарова, Л. В. Правдина.
9. Прохорова М. И., Тупикова З. Н. Большой практикум по углеводному и липидному обмену, М., Изд-во ЛГУ, 1965, 215 с.
10. Ржавская Ф. М., Алексеева М. А. Метод определения содержания неомыляемых веществ в жирах рыб и морских млекопитающих. - "Рыбное хозяйство", 1966, № 4, с. 66-67.
11. Ржавская Ф. М., Макарова А. М. Влияние неомыляемых веществ липидов печени трески и усатых китов на определение состава жирных кислот методом газожидкостной хроматографии. - "Труды ВНИРО", 1974, т. 95, с. 120-124.
12. Ржавская Ф. М. Газожидкостная хроматография жирных кислот. М., ОНТИ ВНИРО, 1970. 62 с.
13. Ржавская Ф. М., Дубровская Т. А., Макарова А. М. Полярные фазы в газожидкостной хроматографии жирных кислот липидов морских организмов. М., ОНТИ ВНИРО, 1972. 39 с.

14. Ржавская Ф. М. Изменения жира беломорской сельди при посоле. - "Труды Мосрыбвтуза", 1953, вып. V, с. 194-200.

15. Руководство по методам исследования, теххимическому контролю и учету производства в масложировой промышленности. Под редакцией В. П. Ржехина и А. Г. Сергеева. М., ВНИИЖ, 1967, т. 17 с. 1002-1004.

16. Руководство по газовой хроматографии. Ред. русск. пер. А. А. Жуховицкий. Ред. нем. изд. Е. Лейбниц и Х. Штруппе. М., "Мир", 1969. 482 с.

17. Шталь Э. Хроматография в тонких слоях. М., "Мир", 1965, 508 с.

18. Ackman R.G. Structural correlation of unsaturated fatty acid esters through graphical comparison of gas-liquid chromatographic retention times on polyester substrates. J. Am. Oil Chem. Soc. 1963, v.40, N 10, p.558-564.

19. Ackman R.G. and Burgher R.D. Cod liver oil fatty acids as secondary reference standards in the GLC of polyunsaturated fatty acids of animal origin: analysis of a dermal oil of the Atlantic leatherback turtle. J. Am. Oil Chem. Soc., 1965, v.42, N 1, p.38-48.

20. Bligh E.G., Dyer W.J. A rapid method for total lipid extraction and purification. Canad. J. Biochem. Physiol., 1959, v.37, N 8, p. 911-917.

21. Holm U., Ekbom K., Wode G. Determination of the extent of oxidation of fats. J. Am. Oil Chem. Soc., 1957, v.34, N 12.

22. Luddy F.E., Barford R.A., Kiemenschneider R.W. Direct conversion of lipid components to their fatty acid methyl esters. J. Am. Oil Chem. Soc., 1960, v.37, N 9, p.38-42.

23. Reports of the F.A.C. Subcommittee on oxyrane oxygen. J. Am. Oil Chem. Soc. 1957, v.34, N 9, p. 476-477.

TISSUE LIPID COMPOSITION IN CASPIAN STURGEON

A.M.Omarov and F.M.Rzhavskaya

S U M M A R Y

Fractional and fatty acid composition and the qualitative state of tissue lipids in sturgeon of different condition factors have been investigated. Sturgeon lipids are represented mainly by triglycerides (56.9 - 70.6 %) and phospholipids (8 - 11 %). With a higher condition factor, the relative content of phospholipids increases.

Out of a total of 28 fatty acid components in sturgeon, myristic, palmitic, stearic, oleic, eicosanic, arachidonic eicosapentaenoic, docosahexaenoic acids have been found to prevail, with a significant predominance of palmitic and oleic acids, the content of which increases with an increase in total lipids, whereas the amount of eicosanic and essential acids declines.

. УДК 664.951.014:543 +664.951.03

ИЗМЕНЕНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ РАДУРИЗОВАННОЙ МОРСКОЙ РЫБЫ В ПРОЦЕССЕ ХРАНЕНИЯ

Г. Н. Головкова

Рыба - скоропортящееся сырье, в обычных условиях не выдерживающее длительного хранения. Быстрая порча рыбы обусловлена как высокой первичной микробной обсемененностью, так и особенностями химического состава мяса рыбы, способствующими ускорению разложения [5].

Способы консервирования рыбы, удлиняющие срок ее хранения, различны, однако традиционные способы (стерилизация теплом, посол, копчение, замораживание) вызывают большее или меньшее изменение их химического состава и органолептических свойств, и хранить обработанные продукты необходимо при низких температурах. Поэтому в настоящее время изыскивается такой способ консервирования рыбы, при котором ее свойства изменялись бы незначительно. Перспективен метод консервирования рыбы ионизи-