УДК 664.951.014:543

ИССЛЕДОВАНИЕ КАЧЕСТВЕННОГО СОСТОЯНИЯ И СОСТАВА ЖИРНЫХ КИСЛОТ ЛИПИДОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ МЕТОДА ИХ ВЫДЕЛЕНИЯ ИЗ МЫШЕЧНОЙ ТКАНИ МОРОЖЕНЫХ И СОЛЕНЫХ РЫБ

Ф.М. Ржавская, Т.А. Дубровская, А.М. Макарова, Л.В. Правдина

В процессе обработки рыбы различными способами основные компоненты ее мышечной ткани – белки и липиды – подвергаются определенным изменениям.

В связи с этим при разработке новых технологических процессов и обосновании оптимальных режимов необходимо оценить степень изменения белков и липидов в целях максимального сохранения пищевой ценности рыбы. При этом необходимо располагать методами, обеспечивающими извлечение наиболее измененных компонентов мышечной ткани, в частности липидов.

Отсутствие однозначного мнения об оптимальном методе извлечения липидов и трудоемкость их экстракции бинарным растворителем (хлороформ с метанолом) обусловили необходимость исследовать влияние метода выделения липидов из мышечной ткани охлажденных, мороженых и соленых рыб на их состав и свойства. При определении состава липидов их, как правило, извлекают из свежей или охлажденной рыбы; для оценки качественного состояния, определяемого степенью окисления, липиды чаще всего выделяют из мороженой и соленой рыбы разной длительности хранения.

Выявленные в некоторых случаях различия в составе жирных кислот и степени окисления липидов охлажденных рыб в зависимости от метода их извлечения [6, 7] неправомерно распространять на мороженую и соленую рыбу в связи с тем, что продукты окисления и гидролиза их липидов могут взаимодействовать с белками или продуктами их гидролиза с образованием протеолипидных или липопротеидных комплексов, характер которых должен быть существенно иным по сравнению с комплексами, свойственными охлажденной рыбе. Природа таких комплексов может оказать определенное влияние на характеристику липидов в зависимости от метода их выделения.

В связи с этим нами были исследованы липиды, выделенные разными методами из мышечной ткани мороженых и соленых рыб, различающихся качественным состоянием и составом жирных кислот. Сведения о характере изменения состава жирных кислот липидов мороженых и соленых рыб очень важны для правильного представления о глубине их окисления, поскольку этот процесс может сопровождаться деструкцией радикалов жирных кислот – основного структурного элемента липидов, подвергаемого воздействию кислорода. Объектами исследования были мороженые сардинелла

Sardinella sp., скумбрия Scomber japonicus, морской окунь Sebastes marinus, палтус Hippoglossus sp. и соленая тихоокеанская сельдь Clupea harengus pallasi различной жирности (10,4 и 23%). В мышечной ткани палтуса общее количество липидов составляло 10,9%, сардинеллы – 3,6%, мышечная ткань морского окуня и скумбрии по содержанию липидов была близка (4,6 и 4,8% соответственно).

Из тканей морского окуня и скумбрии липиды выделяли 4 методами: настаиванием с хлороформом в течение 4 и 24 ч [3] и экстракцией бинарным растворителем [1, 3, 8] – метанолом с хлороформом и этанолом* с хлороформом; из сардинеллы – длительным настаиванием с использованием метанола; из мороженого палтуса и соленой сельди с высоким содержанием липидов – 5 методами: настаиванием с хлороформом разной длительности и экстракцией бинарным растворителем, в состав которого входили метанол и этанол, а также центрифугированием [2].

В каждом образце липидов определяли показатели, характеризующие степень их окисления, гидролиза и состав. Степень окисления липидов оценивали по значениям перекисных, альдегидных чисел и содержанию оксиранового (эпоксидного) кислорода, степень гидролиза по значению кислотного числа. О составе липидов судили по соотношению отдельных жирных кислот, а также по некоторым косвенным характеристикам (йодному числу и содержанию неомыляемых веществ).

Соотношение жирных кислот определяли методом газожидкостной хроматографии. При этом для метилирования жирных кислот их разделения и индентификации, как и для определения степени окисления, гидролиза и показателей состава липидов, применяли условия и способы, аналогичные использованным ранее [4, 5, 7].

Полученные результаты показывают, что для мало окисленных липидов метод выделения существенно не влияет на их качественное состояние (табл. 1). В липидах, полученных центрифугированием, настаиванием с хлороформом разной длительности, экстракцией бинарным растворителем с использованием этанола и метанола, содержание перекисных, эпоксидных и карбонильных соединений почти не отличается. Однако, как видно на примере мороженых палтуса и морского окуня с мало окисленными липидами, прослеживается тенденция повышения альдегидного числа или при извлечении липидов бинарным растворителем, как у палтуса, или при длительном настаивании с хлороформом, как у морского окуня.

В отцентрифугированных липидах палтуса, кроме того, очень мало эпоксисоединений (оксиранового кислорода) и почти в два-три раза меньше свободных жирных кислот (СвЖК), чем в случае использования органических растворителей. При этом, как и для липидов морского окуня использование бинарного растворителя приводит к более высокому уровню СвЖК (значению кислотного числа), чем при кратковременном настаивании с хлороформом.

---

* Этанол был использован для выявления возможности замены им метанола.

Среди морских рыб влияние метода выделения липидов на их ка-
чественное состояние четко проявляется на скумбрии и особенн
сардинелле с более окисленными липидами, чем у палтуса и мор-
ского окуня, что отразилось и на органолептических признаках мы-
шечной ткани. Сильную окисленность липидов сардинеллы подтверж-
дают высокие значения перекисных и альдегидных чисел, хотя со-
держание эпоксисоединений относительно невелико (табл. 1). У
сардинеллы, кроме того, так же, как и у скумбрии, высок уровен
СвЖК, что свидетельствует об их достаточно глубоком гидролизе
в несколько меньшей степени это относится и к скумбрии.

Таблица

Значение показателей, характеризующих степень окисления, гидролиза и состав липидов, выделенных разными методами из мышечной ткани мороженых рыб

Метод выделения	Перекисное число, % йода	Содержание оксиранового кислорода, %	Альдегидное число, мг% коричного альдегида	Кислотное число, мг КОН/г	Содержание неомыляемых веществ, %	Йодн числ % йо
			Палтус			
Центрифугирование	0	0,004	0,4	2,2	1,5	82,
Настаивание с хлороформом в течение						
4 ч	0	0,10	0,6	4,1	2,4	84,
24 ч	0	0,15	0,6	6,8	2,7	90,
Экстракция бинарным растворителем						
хлороформ+этанол	0	0,06	0,6	7,6	2,0	91,
хлороформ+метанол	0	0,06	1,3	7,1	2,4	110,
			Морской окунь			
Настаивание с хлороформом в течение						
4 ч	0	0,17	0,6	12,8	2,2	102,
24 ч	0	0,16	2,2	14,0	2,4	122,
Экстракция бинарным растворителем						
Хлороформ+этанол	0	0,15	1,1	15,0	2,2	130,
Хлороформ+метанол	0	0,14	1,0	15,2	2,4	132,
			Скумбрия			
Настаивание с хлороформом в течение						

Продолжение табл. 1

Метод выделения	Перекисное число, % йода	Содержание оксиранового кислорода, %	Альдегидное число, мг % коричного альдегида	Кислотное число, мг КОН/г	Содержание неомыляемых веществ, %	Йодное число, % йода
4 ч	0	0,15	4,7	21,9	4,1	142,0
24 ч	0	0,14	4,4	22,9	4,2	141,3
Экстракция бинарным растворителем						
хлороформ+этанол	0	0,22	5,6	25,6	4,0	141,9
хлороформ+метанол	0	0,22	6,8	25,8	4,2	144,0
			Сардинелла			
Настаивание с хлороформом в течение 24 ч	0,35	0,10	21,6	42,5	3,2	148,0
Экстракция хлороформом с метанолом	0,46	0,24	21,6	50,3	3,2	150,5

В липидах сардинеллы, извлеченных хлороформом с метанолом, при равном содержании альдегидов, реагирующих с бензидином, находится больше СвЖК и особенно перекисных соединений, чем в липидах, выделенных длительным настаиванием с хлороформом. Для скумбрии с менее окисленными липидами, чем у сардинеллы, метод их извлечения отразился на значении альдегидного числа (что в липидах морского окуня и палтуса имело лишь характер тенденции), содержании эпоксидного кислорода и СвЖК. Использование бинарного растворителя обеспечило повышенное содержание названных продуктов окисления и гидролиза по сравнению с настаиванием с хлороформом, особенно кратковременным.

Повышенный уровень СвЖК свойствен и липидам соленой сельди при их выделении бинарным растворителем (табл. 2). Кроме того, в отличие от мороженой сардинеллы длительным настаиванием с хлороформом и экстракцией бинарным растворителем с использованием метанола извлекаются липиды с несколько меньшей разницей в количестве СвЖК, которая, однако, возрастает с усилением степени гидролиза.

В то же время влияние метода выделения липидов характерно проявляется у соленой сельди с сильно окисленными липидами. При этом центрифугированием из жирной и нежирной сельди извлекаются липиды, которым, кроме пониженного уровня СвЖК, присуще максимальное содержание первичных продуктов окисления – перекисных

Таблица 2

Значение показателей, характеризующих степень окисления, гидролиза и состав липидов, выделенных разными методами из мышечной ткани соленой сельди

Метод выделения	Перекисное число, % йода	Содержание оксиранового кислорода, %	Альдегидное число, мг% коричного альдегида	Кислотное число, мг КОН/г	Содержание неомыляемых веществ, %	Йодное число, % йода
			Нежирная сельдь			
Центрифугирование	0,60	0,03	13,7	-	1,5	112,3
Настаивание с хлороформом в течение						
4 ч	0,47	0,04	29,6	22,5	1,6	97,4
24 ч	0,25	0,04	35,9	26,4	2,0	107,8
Экстракция бинарным растворителем						
хлороформ+этанол	0,08	0,03	18,4	-	2,0	117,4
хлороформ+метанол	0,18	0,06	32,7	31,6	2,2	128,0
			Жирная сельдь			
Центрифугирование	0,59	0,05	8,1	8,7	1,3	117,1
Настаивание с хлороформом в течение						
4 ч	0,31	0,07	38,3	12,6	2,0	105,6
24 ч	0,45	0,08	36,9	13,6	1,9	109,0
Экстракция бинарным растворителем						
хлороформ+этанол	0,25	0,10	33,6	14,8	1,8	100,8
хлороформ+метанол	0,45	0,10	40,6	14,2	1,7	125,8

соединений – и присутствие минимальных количеств вторичных продуктов окисления – альдегидов. Наименьшее количество перекисных соединений и пониженное – альдегидов (у нежирной сельди) находится в липидах, экстрагированных бинарным растворителем с применением этанола. Перекисные соединения и альдегиды находятся примерно на близком уровне в липидах, выделенных длительным настаиванием с хлороформом и экстракцией бинарным растворителем с использованием метанола (см. табл. 2). Метод извлечения липидов мало отражается на количестве эпоксисоединений, хотя намечается тенденция к их повышению в липидах, экстрагированных длительным настаиванием с хлороформом и бинарным растворителем, особенно у жирной сельди.

Таким образом, применение бинарного растворителя с использованием метанола позволяет выделять наиболее глубоко окисленные липиды, в которых присутствует и более всего СвЖК. Способность извлекать окисленные липиды иногда проявляется и при длительном настаивании с хлороформом, но при этом методе в липидах всегда содержится меньше СвЖК; такая разница усиливается по мере углубления гидролитического расщепления липидов. Экстракцией бинарным растворителем с использованием вместо метанола менее полярного этанола получают липиды с меньшим количеством первичных и вторичных продуктов окисления даже по сравнению с кратковременным настаиванием с хлороформом.

Метод выделения липидов отражается и на значениях показателей состава липидов (см. табл. 1 и 2), а также на соотношении жирных кислот. При этом в отцентрифугированных липидах иногда понижено содержание неомыляемых веществ (как у мороженого палтуса и соленой сельди), а у экстрагированных хлороформом с метанолом – повышены значения йодных чисел, т.е. степень ненасыщенности, что коррелирует с соотношением отдельных компонентов жирных кислот. Пониженная степень ненасыщенности свойственна или отцентрифугированным липидам (как у палтуса), или экстрагированным хлороформом с этанолом (как у жирной сельди).

На соотношение жирных кислот метод извлечения липидов оказывает влияние уже при их относительно небольшой степени окисления, и вполне удовлетворительных органолептических признаках рыбы. Это отмечено для доброкачественных мороженых палтуса и морского окуня (табл. 3). Липиды, выделенные из мороженого палтуса центрифугированием и настаиванием с хлороформом, особенно кратковременным, отличаются относительно повышенным уровнем мононенасыщенных кислот (в основном 18:1 и 20:1) и минимальным количеством полиненасыщенных (главным образом кислоты 22:6). Для липидов, экстрагированных бинарным растворителем, характерно минимальное содержание мононенасыщенных кислот; в случае применения этанола это обусловлено кислотами 18:1, 20:1 и 22:1, а при использовании метанола – кислотами 16:1 и 18:1. Применение этанола, кроме того, способствует и повышению уровня насыщенных кислот главным образом 14:0. Более полярный спирт (метанол) в бинарном растворителе обеспечивает наиболее высокую сумму полиненасыщенных кислот, главным образом за счет повышенного количества кислоты 22:6.

В липидах морского окуня, выделенных кратковременным настаиванием с хлороформом (см. табл. 3), находится минимальное количество полиненасыщенных кислот из-за большого дефицита кислот 20:5 и 22:6, несмотря на некоторое преобладание арахидоновой кислоты; в этих липидах больше всего насыщенных кислот.

Липиды, извлеченные длительным настаиванием с хлороформом и хлороформом с метанолом, практически равноценны по сумме насыщенных кислот и соотношению их отдельных компонентов, но мононенасыщенных кислот во втором случае немного больше; доминирующие полиненасыщенные кислоты представлены почти в равных количествах.

Таблица 3

Состав жирных кислот (в %) липидов, выделенных разными методами из мышечной ткани мороженых рыб

Кислота	Палтус					Морской окунь				Сардинелла	
	центрифугирование	настаивание с хлороформом в течение		экстракция бинарным растворителем		настаивание с хлороформом в течение		экстракция бинарным растворителем		настаивание с хлороформом в течение 24 ч	экстракция хлороформом с метанолом
		4 ч	24 ч	хлороформ+ этанол	хлороформ+ метанол	4 ч	24 ч	хлороформ+ этанол	хлороформ+ метанол		
12:0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,4	0,4
13:0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
14:0	12,7	13,5	11,2	15,0	11,5	14,1	13,1	13,7	14,0	16,8	17,7
14:1ω5*	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,3
15:0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,6	0,7
16:0	13,4	13,8	13,2	14,0	12,7	21,2	18,9	15,1	18,5	18,5	18,2
16:1ω7*	16,6	15,5	14,6	16,0	13,3	15,7	14,4	14,2	14,5	16,0	14,6
16:2ω4	0,1	0,1	0,1	0,4	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1
16:4	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,2	0,2
17:1ω8*	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	0,8	0,7
18:0	0,3	0,1	0,2	0,4	0,3	0,3	0,5	0,2	0,3	1,2	1,1
18:1ω9*	16,1	15,0	15,0	14,4	14,0	14,9	13,6	15,8	14,7	6,8	6,2
18:2ω6*	0,5	0,6	0,1	0,1	0,5	1,3	0,9	1,0	0,2	1,4	1,3
18:3ω6*	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	1,3	0,3	0,2	0,3	0,3	1,3
18:4ω3*	0,4	0,3	0,3	0,7	0,5	0,4	0,5	1,3	0,4	0,7	1,0

Кислота	Палтус					Морской окунь				Сардинелла	
	центрифугирование	настаивание с хлороформом в течение		экстракция бинарным растворителем		настаивание с хлороформом в течение		экстракция бинарным растворителем		настаивание с хлороформом в течение 24 ч	экстракция хлороформом с метанолом
		4 ч	24 ч	хлороформ+ этанол	хлороформ+ метанол	4 ч	24 ч	хлороформ+ этанол	хлороформ+ метанол		
19:0	0,3	0,4	0,1	0,6	0,4	0,8	0,2	0,8	0,3	0,3	0,4
19:1ω10*	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,4	0,7	0,3	0,2	0,4	1,0
20:1ω9*	17,6	17,5	17,3	15,4	16,8	6,8	5,9	7,1	7,7	1,0	1,4
20:2ω6	0,2	0,5	0,5	0,3	0,6	1,1	0,6	0,3	0,4	0,3	0,8
20:3ω6	0,1	0,2	0,6	0,3	0,4	0,6	0,6	0,8	0,3	0,7	0,8
20:3ω3	0,1	0,2	0,4	0,1	0,4	0,6	0,8	0,5	0,6	–	–
20:4ω6	1,6	0,7	1,5	1,5	1,6	2,8	0,5	0,9	0,6	2,1	1,4
20:4ω3	1,7	1,3	2,8	0,9	2,0	1,5	1,8	1,5	1,3	1,8	2,6
20:5ω3	1,4	1,1	1,4	1,7	2,7	2,8	5,9	6,4	5,5	11,8	9,1
22:1ω11*	15,5	16,8	16,0	13,4	15,3	8,6	7,9	8,8	7,7	8,4	6,2
22:5ω6	–	–	–	–	–	0,4	1,2	1,2	0,7	–	–
22:5ω3	–	–	–	–	–	0,3	0,2	0,6	0,8	0,9	2,6
22:6ω3	0,9	1,5	4,4	4,2	6,0	3,2	10,7	8,8	10,5	8,4	9,9
Насыщенные	26,8	27,9	24,7	30,1	25,0	36,6	33,1	30,1	33,3	37,8	38,5
Мононенасыщенные	66,1	65,4	63,1	69,6	60,0	46,8	42,7	46,3	44,9	33,6	30,5
Полиненасыщенные	7,1	6,7	12,2	10,3	15,0	16,6	24,2	23,6	21,8	28,6	31,0

* Возможны и другие изомеры.

Таблица 4

Состав жирных кислот (в %) липидов, выделенных разными методами из мышечной

Кислота	Нежирная сельдь					Жирная сельдь				
	центрифугирование	настаивание с хлороформом в течение		экстракция бинарным растворителем		центрифугирование	настаивание с хлороформом в течение		экстракция бинарным растворителем	
		4 ч	24 ч	хлороформ+ этанол	хлороформ+ метанол		4 ч	24 ч	хлороформ+ этанол	хлороформ+ метанол
12:0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
13:0	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
14:0	13,9	13,5	14,0	12,7	11,9	19,2	18,9	18,0	18,8	17,6
14:1ω5*	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
15:0	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2
16,0	20,5	24,5	24,6	20,9	22,4	18,1	17,2	16,8	17,5	16,8
16:1ω7*	16,5	16,2	16,4	16,2	15,5	16,3	16,0	19,7	18,8	16,0
16:2ω4	0,2	0,1	0,2	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,2	0,1
17:0	0,2	0,1	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2
18:0	0,2	0,5	0,2	0,5	0,3	0,8	0,8	0,5	0,8	0,3
18:1ω9*	20,7	21,7	20,8	20,4	19,4	14,2	13,7	14,8	13,9	12,6
18:2ω6	1,4	1,9	0,6	2,8	1,9	2,2	2,2	1,7	1,3	1,8
18:3ω6	0,2	0,1	0,1	0,7	1,0	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1
18:4ω3	0,5	1,7	0,9	1,0	0,2	0,1	0,6	0,1	0,1	0,1
19:1ω10*	1,2	0,1	0,9	0,6	0,3	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1
20:1ω9*	3,2	3,0	4,5	4,1	2,0	5,4	7,4	6,2	8,4	7,6
20:2ω6	0,5	0,7	0,3	0,2	0,5	0,6	0,3	0,3	0,3	0,5

Продолжение табл. 4

Кислота	Нежирная сельдь					Жирная сельдь				
	центрифугирование	настаивание с хлороформом в течение		экстракция бинарным растворителем		центрифугирование	настаивание с хлороформом в течение		экстракция бинарным растворителем	
		4 ч	24 ч	хлороформ+ этанол	хлороформ+ метанол		4 ч	24 ч	хлороформ+ этанол	хлороформ+ метанол
20:3ω6	0,8	0,3	0,5	0,2	0,1	0,3	0,1	0,3	0,1	0,4
20:3ω3	0,5	0,3	0,2	0,1	0,2	0,2	0,3	0,7	0,5	0,2
20:4ω6	0,5	1,0	0,9	0,7	0,6	0,8	0,7	1,3	1,1	0,6
20:4ω3	0,9	0,9	1,1	2,6	1,6	2,7	1,3	0,6	1,3	1,1
20:5ω3	7,7	4,9	2,7	6,0	4,9	5,6	3,7	4,9	4,2	5,6
22:1ω11	4,3	3,4	3,9	3,4	3,9	4,9	8,8	6,1	7,7	7,2
22:6ω3	5,2	4,5	6,3	5,6	10,9	6,0	5,6	5,1	2,7	8,8
Насыщенные	35,5	39,1	39,5	34,9	35,6	38,6	37,8	35,9	37,6	35,4
Мононенасыщенные	46,1	44,5	46,7	44,9	41,3	41,1	46,2	47,2	49,1	43,7
Полиненасыщенные	18,4	16,4	13,8	20,2	23,1	20,3	16,0	16,9	13,3	20,9

*Возможны и другие изомеры.

Липиды мышечной ткани мороженой сардинеллы, выделенные хлороформом с метанолом, содержат несколько меньше мононенасыщенных кислот (16:1), чем извлеченные длительным настаиванием с хлороформом. Кроме того, в них преобладают полиненасыщенные кислоты (главным образом 22:5 ω 3 и 22:6).

Метод выделения липидов из соленых рыб также отражается на составе жирных кислот (табл. 4). При этом из нежирной сельди наиболее насыщенные липиды извлекаются настаиванием с хлороформом: они содержат максимальное количество насыщенных кислот (16:0) и менее всего полиненасыщенных. Отцентрифугированные липиды и экстрагированные хлороформом с этанолом по степени ненасыщенности несколько превосходят полученные настаиванием с хлороформом. Об этом свидетельствует относительно пониженная сумма насыщенных кислот и повышенная – полиненасыщенных.

Однако наиболее ненасыщенные липиды извлекают бинарным растворителем, состоящим из хлороформа и метанола. По уровню насыщенных кислот они почти равноценны полученным центрифугированием и хлороформом с этанолом, но отличаются пониженной суммой мононенасыщенных кислот и самой высокой – полиненасыщенных, что обусловлено кислотой 22:6.

Наиболее богаты полиненасыщенными кислотами вследствие преобладания такой же кислоты и липиды, выделенные аналогичным методом из жирной сельди. Однако в отличие от нежирной сельди наиболее насыщенные липиды извлекаются не настаиванием с хлороформом, а экстракцией хлороформом с этанолом. Минимальная ненасыщенность таких липидов обусловлена пониженным количеством кислоты 22:6.

Липиды, извлечённые хлороформом с метанолом, по сумме полиненасыщенных кислот приближаются к отцентрифугированным, но в первых, как уже было отмечено, преобладает самая высоконенасыщенная кислота, находится меньше насыщенных кислот (14:0 и 16:0) и несколько больше мононенасыщенных (20:1 и 22:1). Отцентрифугированные липиды по повышенному уровню насыщенных кислот близки к выделенным кратковременным настаиванием с хлороформом и экстрагированным хлороформом с этанолом, но в первых существенно меньше мононенасыщенных кислот (в основном 20:1 и 22:1) и больше полиненасыщенных (20:5 и 22:6). К липидам, экстрагированным хлороформом с метанолом, по сумме насыщенных кислот ближе всего выделенные длительным настаиванием с хлороформом, но вследствие разного соотношения кислот 16:1 и 18:1 и дефицита кислоты 22:6, в них превалируют мононенасыщенные кислоты и меньше полиненасыщенных.

Выявленные различия в соотношении жирных кислот липидов в зависимости от метода их выделения показывают, что бинарный растворитель, состоящий из хлороформа и метанола, позволяет извлечь не только наиболее глубоко окисленные, но и самые ненасыщенные липиды. Различия в соотношении жирных кислот липидов в зависимости от метода выделения определяются степенью их гидролиза и окисления, что, по-видимому, обусловлено характером протеолипидных комплексов.

При относительно малой степени окисления и определенной степени гидролиза, соответствующим липидам некоторых исследованных мороженых рыб (палтуса и морского окуня – см. табл. 1), длительное настаивание с хлороформом по своей эффективности приближается к экстракции хлороформом с метанолом. Дальнейшее усиление степени окисления и гидролиза, совпадающее, например, с липидами мороженых скумбрии и сардинеллы, а также с окисленностью липидов соленой жирной сельди или с гидролитическим расщеплением липидов соленой нежирной сельди (см. табл. 1 и 2), для извлечения липидов требует экстракции хлороформа с метанолом.

Влияние метода выделения липидов на состав жирных кислот проявляется не только для окисленных, но и для мало окисленных липидов, полученных из вполне доброкачественной рыбы (см.табл.3). Это, по-видимому, свидетельствует об образовании в мороженой рыбе протеолипидных комплексов на самых ранних стадиях окисления и гидролиза липидов, что несвойственно охлажденной рыбе, поскольку метод извлечения ее липидов существенно не влияет на соотношение жирных кислот [6].

Повышенное содержание кислоты 22:6 в липидах, экстрагированных хлороформом с метанолом, подтверждает ее высокую реакционную способность.

Существенное влияние метода выделения липидов на степень их окисления, гидролиза и соотношение жирных кислот приводит к заключению о том, что в исследованиях изменений липидов рыб во время длительного хранения или в каких-либо технологических процессах их необходимо экстрагировать хлороформом с метанолом.

Выводы

1. Исследовано качественное состояние и соотношение жирных кислот липидов, выделенных из некоторых видов мороженых рыб и соленой сельди центрифугированием, кратковременным и длительным настаиванием с хлороформом, а также экстракцией бинарным растворителем, состоящим из хлороформа и метанола или этанола.

2. Применение хлороформа с метанолом позволяет извлечь наиболее глубоко окисленные и наиболее ненасыщенные липиды с максимальным уровнем свободных жирных кислот; отмеченная разница усугубляется по мере усиления степени окисления и гидролитического расщепления липидов.

3. Замена в бинарном растворителе метанола этанолом приводит к получению липидов с меньшим количеством первичных и вторичных продуктов окисления и с иным составом жирных кислот, для которого, как правило, характерен дефицит самой высоконенасыщенной кислоты – докозагексаеновой.

4. Различия в качественном состоянии и составе жирных кислот липидов в зависимости от метода их извлечения показывают, что в исследованиях изменений липидов рыб следует применять экстракцию хлороформом с метанолом.

Этот метод позволяет наиболее полно выявить степень изменения липидов, а следовательно, и наиболее обоснованно оценить различные способы и режимы обработки рыбы.

Список использованной литературы

1. Кельман Л.Ф., Лясковская Ю.Н. Ускоренный метод выделения и количественного определения липидов мышечной ткани. – "Мясная индустрия СССР", 1965, № 1, с. 52-54.

2. Любавина Л.А. Выделение жира из мяса соленой сельди методом центрифугирования. – "Рыбное хозяйство", 1964, № 6, с. 75.

3. Методика выделения липидов из тканей рыб. М., ОНТИ ВНИРО 1973. 9 с. Авт.: Ф.М. Ржавская, Т.А. Дубровская, А.М. Макарова, Л.В. Правдина.

4. Ржавская Ф.М., Дубровская Т.А., Макарова А.М. Полярные фазы в газо-жидкостной хроматографии жирных кислот липидов морских организмов. ОНТИ ВНИРО, 1972а. 39 с.

5. Ржавская Ф.М., Дубровская Т.А. Выделение жира из стерилизованной печени трески для определения состава жирных кислот. – "Труды ВНИРО", 1972, т. 88, с. 12-124.

6. Ржавская Ф.М., Дубровская Т.А., Правдина Л.В. Влияние метода выделения жира из мышечной ткани охлажденных рыб на его состав и свойства. – "Труды ВНИРО", 1974, т. 95, с. 111-119.

7. Ржавская Ф.М., Макарова А.М. Влияние неомыляемых веществ липидов печени трески и усатых китов на разделение смеси метиловых эфиров жирных кислот методом газо-жидкостной хроматографии. – "Труды ВНИРО", 1974, т. 95, с. 120-124.

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

STUDIES ON THE QUALITATIVE STATE AND FATTY ACID COMPOSITION OF LIPIDS OBTAINED BY DIFFERENT METHODS FROM THE MUSCLE TISSUE OF FROZEN AND SALTED FISH

F.M.Rzhavskaya, T.A.Dubrovskaya, A.M.Makarova and L.V.Pravdina

SUMMARY

Fatty acid composition, extent of oxidation and hydrolysis of lipids obtained from muscle tissue of frozen halibut, sea bass, mackerel, sardinella and salted lean and fatty herring by five different methods (centrifugation, short-time and prolonged infusion in chloroform and ex-

traction with chloroform and methanol or chloroform and ethanol), have been studied.

The use of chloroform with methanol has been shown to extract most strongly oxidized and most unsaturated lipids with a maximum content of free fatty acids. Differences in the qualitative state and degree of unsaturation of lipids depending on the extraction process become more pronounced as oxidation and hydrolytic disintegration get more intensive. Substitution of ethanol for methanol led to the extraction of lipids with a lower content of oxidation products and a different composition of fatty acids characterized, as a rule, by a small amount of docosahexaenoic acid.

УДК 668.35

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЖИДКОГО РЫБНОГО КЛЕЯ ОСОБЫХ КОНДИЦИЙ

Л.Н. Егорова, В.И. Трещева, Л.Ф. Соломатина, В.В. Романова, Н.Н. Тихая

В настоящее время жидкий клей в составе светочувствительного раствора-фоторезиста применяется при производстве теневых масок, одной из основных деталей кинескопа цветного телевизора [3, 4, 6, 7].

Жидкий рыбный клей для этих целей производят в Канаде, Японии, Шотландии. Физические и химические свойства клеев, получаемых в разных странах, различны. Наиболее высококачественный клей получают в Канаде.

В Советском Союзе на Астраханском рыбокомбинате и на Клайпедском опытном консервном заводе из чешуи рыб получали технический рыбный клей, который по своим свойствам (наличие в клее мути, высокое содержание зольных веществ) для целей электронной промышленности оказался непригодным (табл. 1).

Потребителю нужен клей с показателями, которыми обладал образец клея фирмы "Норланд", кроме того, определенные требования вытекают из особенностей технологического процесса получения теневых масок на производственной линии; малая продолжительность высушивания раствора фоторезиста, в состав которого входит клей,