

УДК 664.951.03.665.213:664.951.12

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ХРАНЕНИЯ НА СОСТАВ
ТКАНЕВЫХ ЛИПИДОВ КАСПИЙСКОГО ОСЕТРА**

А. М. Омаров, Ф. М. Ржавская

Во время длительного хранения при отрицательных температурах качество мороженой рыбы и ее пищевая ценность снижаются вследствие окислительной порчи липидов и уменьшения растворимости белка. При этом глубина денатурации белка в значительной мере обусловлена степенью гидролитического расщепления и окисления липидов, поскольку свободные жирные кислоты и окисленные липиды вступают во взаимодействие с белком, образуя нерастворимые комплексы (Ржавская, 1976; Anderson and Steinberg, 1964; Buttкус, 1967; Dyer and Fraser, 1959; King et al. 1962). Окисление липидов во время хранения мороженой рыбы иногда сопровождается частичным распадом наиболее реакционноспособных и биологически активных кислот с пятью и шестью двойными связями (Трофимчук, Первунинская, 1974; Shono and Toyomizu, 1973).

Интенсивность окисления и гидролитического расщепления тканевых липидов мороженой рыбы при прочих равных условиях обусловлена их составом и температурой хранения (Bligh and Scott, 1966; Dyer et al., 1956; Olley et al., 1969; Ржавская, 1976). В связи с этим нами исследованы изменения тканевых липидов осетра во время хранения при обычно применяемой в промышленности температуре (-18°C) и более низкой (-30°C) для сопоставления эффективности их использования при длительном хранении мороженой рыбы. В производственных условиях была заготовлена опытная партия мороженой рыбы, глазурированной водой, состоящая из особей одного улова, пола, размера, близкой массы и с примерно одинаковым содержанием липидов в мышечной ткани (13,9—14,9%).

В процессе хранения рыбы при указанных температурах наблюдали за изменениями состава отдельных классов липидов, а также соотношением жирных кислот общих липидов. Липиды извлекали из средней пробы мышечной ткани с помощью бинарного растворителя модифицированным методом Блайя и Дайера (Кельман, Лясковаккая, 1965; Ржавская и др., 1973).

Липиды разделяли на отдельные классы методом тонкослойной хроматографии (Шталь, 1965; Кейтс, 1975; Эль-Баставизи, Смирнова, 1970) с использованием силикагеля ЛСЛ₂₅₄ с 13% гипса (ЧССР) и системы растворителей: петролейный эфир — этиловый эфир — ледяная уксусная кислота в соотношениях 80 : 25 : 1 (по объему). Состав жирных кислот определяли методом газожидкостной хроматографии в условиях, аналогичных описанным ранее (Ржавская и Омаров, статья в наст. сб.).

Полученные результаты показывают, что для липидов осетра характерно высокое содержание триглицеридов (72—74%) и невысокий уровень фосфолипидов (около 8%).

В процессе хранения при минус 18°C вследствие гидролитического расщепления содержание фосфолипидов и триглицеридов снижается при одновременном увеличении количества свободных жирных кислот (СвЖК) (табл. 1). Содержание фосфолипидов за период хранения уменьшилось на 3%, а триглицеридов почти на 7%, что соответственно составляет 36 и 9% к исходному.

Заметный рост моно- и диглицеридов также является следствием гидролиза триглицеридов. Гидролиз липидов сопровождается образованием эфиров стерина. Свободные жирные кислоты наиболее интенсивно образуются в период от 4 до 6 мес. хранения.

При минус 30°C (см. табл. 1) гидролиз липидов замедлен, о чем свидетельствует незначительное нарастание СвЖК, небольшое уменьшение содержания фосфолипидов и триглицеридов, а также значительно менее интенсивное образование промежуточных продуктов гидролиза триглицеридов — моно- и диглицеридов.

Таблица 1

Изменение состава липидов мороженого каспийского осетра во время хранения при различных температурах (числитель — минус 18°C, знаменатель — минус 30°C)

| Классы липидов | Продолжительность хранения, сутки | | | | | |
|------------------------------|-----------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | 0 | 60 | 120 | 180 | 270 | 360 |
| Фосфолипиды | $7,8 \pm 0,8$ | $6,3 \pm 0,7$ | $5,7 \pm 0,9$ | $4,6 \pm 0,6$ | $5,4 \pm 0,6$ | $4,9 \pm 0,9$ |
| | $7,4 \pm 0,6$ | $6,6 \pm 0,8$ | $7,0 \pm 0,7$ | $6,5 \pm 0,6$ | $6,7 \pm 0,6$ | $6,3 \pm 0,6$ |
| Моноглицериды | $2,0 \pm 0,4$ | $2,8 \pm 0,5$ | $2,3 \pm 0,5$ | $2,5 \pm 0,5$ | $3,1 \pm 0,6$ | $3,3 \pm 0,4$ |
| | $1,5 \pm 0,4$ | $2,2 \pm 0,3$ | $2,6 \pm 0,4$ | $3,8 \pm 0,5$ | $2,2 \pm 0,3$ | $2,3 \pm 0,5$ |
| Диглицериды | $3,2 \pm 0,5$ | $4,5 \pm 0,6$ | $3,2 \pm 0,5$ | $3,5 \pm 0,7$ | $4,2 \pm 0,6$ | $5,3 \pm 0,7$ |
| | $2,0 \pm 0,3$ | $2,8 \pm 0,5$ | $1,9 \pm 0,3$ | $2,6 \pm 0,4$ | $3,0 \pm 0,3$ | $3,3 \pm 0,5$ |
| Стерины | $3,0 \pm 0,3$ | $3,2 \pm 0,4$ | $2,9 \pm 0,5$ | $3,6 \pm 0,5$ | $3,4 \pm 0,4$ | $3,8 \pm 0,5$ |
| | $3,1 \pm 0,4$ | $2,9 \pm 0,3$ | $3,5 \pm 0,6$ | $2,9 \pm 0,5$ | $3,6 \pm 0,4$ | $3,5 \pm 0,5$ |
| Свободные жирные кислоты | $3,7 \pm 0,6$ | $4,0 \pm 0,3$ | $5,1 \pm 0,5$ | $6,7 \pm 0,6$ | $7,4 \pm 0,5$ | $8,5 \pm 0,6$ |
| | $3,3 \pm 0,4$ | $3,7 \pm 0,5$ | $4,1 \pm 0,4$ | $4,5 \pm 0,3$ | $4,0 \pm 0,7$ | $4,6 \pm 0,6$ |
| Триглицериды | $71,9 \pm 1,9$ | $70,6 \pm 2,3$ | $72,2 \pm 1,7$ | $69,8 \pm 1,5$ | $66,6 \pm 1,8$ | $65,1 \pm 2,1$ |
| | $74,0 \pm 1,3$ | $73,4 \pm 1,8$ | $73,1 \pm 1,6$ | $72,2 \pm 1,9$ | $73,1 \pm 2,1$ | $71,7 \pm 2,6$ |
| Эфиры стерина + углеводороды | $8,4 \pm 1,2$ | $8,6 \pm 0,8$ | $8,9 \pm 0,9$ | $9,3 \pm 1,1$ | $9,8 \pm 1,0$ | $9,1 \pm 0,8$ |
| | $8,7 \pm 0,8$ | $8,4 \pm 0,7$ | $7,9 \pm 1,1$ | $8,5 \pm 0,9$ | $7,4 \pm 1,0$ | $8,5 \pm 0,8$ |

Состав и изменение количественных соотношений отдельных компонентов жирных кислот общих липидов осетра во время его хранения при минус 30°C и минус 18°C, которые представляют собой средние значения, полученные из трех хроматограмм, приведены в табл. 2.

Относительно пониженная температура холодильного хранения рыбы (минус 30°C) обеспечивает достаточную устойчивость состава жирных кислот липидов в течение всего контролируемого периода. Более высокая температура хранения (минус 18°C) приводит к определенным изменениям в соотношении отдельных кислот общих липидов, которые наступают после 4 мес., усугубляются к концу наблюдений и свидетельствуют об усилении процессов окисления. При этом ощутимо снижается сумма полиненасыщенных кислот, в основном

ейкозапентаеновой (20:5) и докозагексаеновой (22:6), и повышается сумма насыщенных и мононенасыщенных кислот, главным образом за счет пальмитиновой (16:0) и олеиновой (18:1). Количество эссенциальных жирных кислот (линолевой 18:2ω6) и архидоновой (20:4ω6) при минус 18°C уменьшается на 24% по отношению к исходному. Сумма биологически активных кислот, в которую, кроме эссенциальных, включены кислоты с пятью и шестью двойными связями, снижается на 34% по отношению к первоначальной.

Таблица 2

Изменение жирнокислотного состава липидов мороженого осетра во время хранения

| Кислота | Продолжительность хранения, мес. | | | | Кислота | Продолжительность хранения, мес. | | | |
|---------------------------------|--|------|------|------|---------------------------------|---|------------|------|------|
| | 0 | 4 | 8 | 12 | | 0 | 4 | 8 | 12 |
| | <i>Минус 30°C (содержание липидов 14,9%)</i> | | | | | <i>Минус 18° (содержание липидов — 13,9%)</i> | | | |
| 12:0 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 12:0 | Сле- ды | Сле- ды | 0,1 | 0,1 |
| 13:0 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 13:0 | Сле- ды | Сле- ды | 0,1 | 0,1 |
| 14:0 | 2,1 | 2,2 | 2,1 | 2,0 | 14:0 | 2,3 | 2,2 | 2,2 | 2,4 |
| 14:1ω5* | 0,9 | 1,0 | 1,2 | 1,0 | 14:1ω5* | 0,7 | 0,8 | 0,8 | 1,0 |
| 15:0 | 0,7 | 0,9 | 1,0 | 0,8 | 15:0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,6 |
| 15:1ω8* | 0,5 | 0,7 | 0,7 | 0,6 | 15:1ω8* | 0,5 | 0,7 | 0,6 | 0,6 |
| 16:0 | 18,4 | 18,6 | 19,0 | 18,8 | 16:0 | 18,1 | 18,4 | 19,1 | 19,8 |
| 16:1ω7* | 11,2 | 11,6 | 11,1 | 10,7 | 16:1ω7* | 10,9 | 11,1 | 11,5 | 11,8 |
| 16:2ω4 | 1,8 | 2,0 | 1,8 | 1,7 | 16:2ω4* | 1,6 | 1,6 | 1,5 | 1,4 |
| 17:1ω8* | 1,6 | 1,7 | 2,0 | 1,8 | 17:1ω8* | 2,0 | 2,0 | 1,8 | 1,8 |
| 18:0 | 2,4 | 2,6 | 2,3 | 2,2 | 18:0 | 2,3 | 2,5 | 3,1 | 2,9 |
| 18:1ω9* | 35,5 | 36,0 | 34,8 | 36,4 | 18:1ω9* | 34,4 | 34,6 | 35,8 | 36,5 |
| 18:2ω6 | 2,4 | 2,5 | 2,6 | 2,3 | 18:2ω6 | 2,5 | 2,6 | 2,2 | 2,0 |
| 18:3ω6 | 0,7 | 0,8 | 0,6 | 0,9 | 18:3ω6 | 1,0 | 0,8 | 0,9 | 0,8 |
| 18:3ω3 | 0,9 | 0,6 | 1,0 | 0,7 | 18:3ω3 | 1,0 | 0,8 | 0,8 | 0,5 |
| 18:4ω3 | 0,3 | 0,4 | 0,3 | 0,3 | 18:4ω3 | 0,3 | 0,2 | 0,2 | 0,3 |
| 20:1ω9 | 5,3 | 5,0 | 5,8 | 5,5 | 20:1ω9 | 5,3 | 5,3 | 6,0 | 6,5 |
| 20:2ω6 | 0,6 | 0,4 | 0,5 | 0,7 | 20:2ω6 | 0,6 | 0,6 | 0,7 | 0,5 |
| 20:3ω6 | 0,3 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 20:3ω6 | 0,3 | 0,2 | 0,1 | 0,1 |
| 20:4ω6 | 2,3 | 2,0 | 1,9 | 2,4 | 20:4ω6 | 2,5 | 2,5 | 1,6 | 1,8 |
| 20:5ω3 | 5,5 | 5,0 | 5,3 | 4,7 | 20:5ω3 | 5,9 | 5,7 | 4,8 | 4,3 |
| 22:1ω11* | 0,3 | 0,6 | 0,5 | 0,4 | 22:1ω11* | 0,2 | 0,2 | 0,3 | 0,3 |
| 22:2ω6 | 0,2 | 0,2 | 0,1 | 0,2 | 22:2ω6 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,2 |
| 22:4ω6 | 0,5 | 0,5 | 0,4 | 0,5 | 22:4ω6 | 0,6 | 0,5 | 0,5 | 0,3 |
| 22:5ω6 | 0,5 | 0,6 | 0,8 | 0,5 | 22:5ω6 | 0,3 | 0,2 | 0,1 | 0,1 |
| 22:5ω3 | 1,6 | 1,4 | 1,3 | 1,5 | 22:5ω3 | 1,8 | 1,6 | 1,1 | 0,7 |
| 22:6ω3 | 3,5 | 3,0 | 3,4 | 3,2 | 22:6ω3 | 3,7 | 3,6 | 2,9 | 2,1 |
| Насыщен- ные | 23,6 | 24,4 | 23,7 | 23,8 | Насыщен- ные | 23,7 | 24,1 | 25,5 | 26,4 |
| Мононена- сыщенные | 55,1 | 56,0 | 56,1 | 56,4 | Мононена- сыщенные | 53,9 | 54,7 | 56,8 | 58,5 |
| Полинена- сыщенные | 21,3 | 20,6 | 20,2 | 19,8 | Полинена- сыщенные | 22,1 | 21,0 | 17,5 | 14,8 |
| Эссенциаль- ные | 5,4 | 5,3 | 5,1 | 5,6 | Эссенциаль- ные | 6,0 | 5,9 | 4,7 | 4,4 |
| Биологичес- ки актив- ные | 15,8 | 14,5 | 15,3 | 14,6 | Биологичес- ки актив- ные | 16,7 | 16,2 | 12,7 | 11,0 |

* Возможны другие изомеры.

Таким образом, во время хранения осетра при минус 30°C состав тканевых липидов, содержание биологически активных кислот, а следовательно, и пищевая ценность рыбы сохраняется лучше, чем при минус 18°C. Достаточно стабильны и свойства белка — водоудерживающая способность и растворимость в соляных растворах (Ржавская, Омаров, 1978). Следовательно, применение относительно низких температур хранения мороженой рыбы весьма перспективно.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы изменения соотношения отдельных классов липидов и состава жирных кислот общих липидов мышечной ткани каспийского осетра во время его хранения при минус 18°C и минус 30°C в течение года.

2. Установлено, что свободные жирные кислоты в липидах осетра образуются вследствие гидролитического расщепления триглицеридов и фосфолипидов, которые в начале хранения соответственно составляют около 70 и 8% к общей массе липидов. Гидролиз липидов, кроме свободных жирных кислот, сопровождается образованием моно- и диглицеридов, а также эфиров стерина.

Применение относительно пониженной температуры хранения (минус 30°C) существенно замедляет гидролитическое расщепление липидов.

3. Во время хранения при минус 18°C заметно снижается содержание биологически активных кислот в общих липидах, чего почти не происходит при минус 30°C.

4. Значительное замедление гидролитического расщепления липидов, сохранение биологически активных кислот и лучшая сохранность гидрофильных свойств белка и его растворимости в процессе хранения мороженой рыбы при минус 30°C говорит о преимуществах такой температуры по сравнению с минус 18°C.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- Кейтс М. Техника липидологии. М., «Мир», 1975, 220 с.
- Кельман Л., Лясковская Ю. Ускоренный метод выделения и количественного определения липидов мышечной ткани. «Мясная индустрия СССР», 1965, № 1, с. 52—54.
- Методика выделения липидов из тканей рыб. М., ОНТИ ВНИРО, 1973, 9 с. Авторы: Ржавская Ф. М., Дубровская Т. А., Макарова А. М., Правдина Л. В.
- Ржавская Ф. М., Омаров А. М. Изменения тканевых липидов мороженого каспийского осетра и способы их стабилизации. Опубликовано в настоящем сборнике.
- Ржавская Ф. М. Жиры рыб и морских млекопитающих. М., «Пищевая промышленность», 1976, 470 с.
- Ржавская Ф. М., Омаров П. М. Влияние температуры хранения на качество мороженого осетра. «Рыбное хозяйство», 1978, № 12, с. 53—55.
- Трофимчук Г. Д., Первунинская Т. А. Изменение жирнокислотного состава липидов мышц при хранении. «Рыбное хозяйство», 1974, № 9, с. 50—51.
- Шталь Э. Хромография в тонких слоях. М., «Мир», 1965, 508 с.
- Эль-Баставизи М. А., Смирнова Г. А. Исследование липидов мышц щуки с помощью хроматографии в тонком слое силикагеля. «Рыбное хозяйство», 1970, № 3, с. 65—67.
- Anderson, M. L. Steinberg, M. Effect of lipid content on protein-sodium linolenate interaction in fish muscle homogenates. J. Food Sci., 1964, v. 29, No. 3, p. 327—330.
- Bligh, E. G. Scott, M. A. Lipids of cod muscle and the effect of frozen storage. J. Fish. Res. Bd. Canada, 1966, v. 23, No. 7, pp. 1025—1036.
- Buttkus, H. The reaction of myosin with malonaldehyde. J. Food. Sci. 1967, v. 62, No. 4, p. 432—434.
- Dyer, W. J., Morton, M. L., Fraser, D. J. and Bligh, E. C. Storage of frozen rosetfish filets. J. Fish. Res. Bd. Canada, 1956, v. 13, No. 4, p. 569—579.

Dyer, W. T., Fraser, D. J. Protein in fish muscle. Lipid hydrolysis. J. Fish. Res. Bd. Canada, 1959, v. 6, No. 1, p. 43—52.

King, F. J., Anderson, M. L., and Steinberg, M. A. Reaction of cod actomyosin with linoleic and linolenic acids. J. Food Sci., 1962, v. 27, No. 4, p. 353—366.

Olley, J., Farmer, T. Stephen, E. The rate of phospholipid hydrolysis in frozen fish. J. Food. Technol., 1969, v. 4, No. 1, p. 27—37.

Shono, T. M. Toyomizu. Lipid alteration in fish muscle during cold storage. I. Expression of lipid hydrolysis and oxidation in jack mackerel muscle based on decrease in C₂₂ acid. Bull. Jap. Soc. Sci. Fish., 1973, v. 39, No. 4, p. 411—421.

INFLUENCE OF STORAGE TEMPERATURES ON THE COMPOSITION OF LIPIDS IN THE TISSUES OF FROZEN CASPIAN STURGEON

Omarov A. M., Rzhavskaya F. M.

Summary

Changes in the ratio of certain lipids and composition of fatty acids of total lipids from the muscle tissue of the Caspian sturgeon during the storage at the temperatures of -18°C and -30°C were investigated for a year. It is ascertained that the hydrolysis of lipids is retarded and biologically-active acids are better preserved at the temperature of -30°C . So this temperature is preferable for storage.

**ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ К ТОМУ ТРУДОВ ВНИРО
«ТЕХНОЛОГИЯ РЫБНЫХ ПРОДУКТОВ»**

| Страница | Строка | Напечатано | Следует читать |
|----------|-----------------------------------|--------------------|---------------------|
| 5 | 20 сверху | проводятся | приводятся |
| 8 | 8 снизу | дексе | декса |
| 10 | Табл. 3, боковик 3 снизу | Стеарины | Стерины |
| 21 | 4 сверху | архидоно- | арахидоно- |
| 63 | 2 снизу | пресноводные рыбы | пресноводная рыба |
| 82 | 9 и 8 снизу | скатионитом КУ-2-8 | с катионитом КУ-2 8 |
| 85 | Табл. 6, 2-я колонка в головке | ГАО | FAO |

Зак. 255
Тир. 600