

УДК 664.951.031.5:665.213:664.951.12

## ИЗМЕНЕНИЯ ТКАНЕВЫХ ЛИПИДОВ МОРОЖЕНОГО КАСПИЙСКОГО ОСЕТРА И СПОСОБЫ ИХ СТАБИЛИЗАЦИИ

Ф. М. Ржавская, А. М. Омаров

Во время хранения рыб при низких температурах снижается растворимость белков и происходит гидролитическое расщепление и окисление липидов (Dyer and Fraser, 1959; Olley et al., 1965). Интенсивность этих процессов зависит от температуры хранения и степени ненасыщенности липидов (Акулин, Первунинская, 1974; Трофимчук, Первунинская, 1974; Ржавская, 1976; Olley et al., 1969), поскольку кислород воздуха или тканей, как известно, воздействует на радикалы жирных кислот, являющиеся структурными элементами основных классов липидов.

В соответствии с этим цель нашего исследования состояла в изучении изменений степени окисления, гидролиза и жирнокислотного состава общих липидов мышечной ткани мороженого осетра в процессе длительного хранения при минус 18°C, а также эффективности различных способов их стабилизации. В производственных условиях были заготовлены четыре опытные партии мороженого осетра одного улова, пола, приблизительно равной массы и размеров, предварительно обработанные одним из следующих способов (по 3 экз. для каждого):

- 1) глазурование водой (контроль) согласно ГОСТ 1168—68;
- 2) глазурование водным раствором спиртового экстракта прополиса и лимонной кислоты в концентрации по 0,005%;
- 3) глазурование 5%-ным водным раствором модифицированного поливинилового спирта (ПВС);
- 4) нанесение покрытия путем обработки 12%-ным водным раствором модифицированного ПВС.

Из средней пробы мышечной ткани липиды извлекали с помощью бинарного растворителя модифицированным методом Блайя и Дайера (Кельман, Лясковская, 1965; Ржавская, 1976; Ржавская и др., 1973).

В выделенных липидах определяли показатели, характеризующие степень их окисления (перекисное и альдегидное числа) и гидролиза (кислотное число). Кислотное, перекисное, йодное числа определяли стандартными методами, альдегидное число — по реакции с бензидином (Любавина, 1964; Ржехин и др., 1964; Holm et al., 1957).

Состав жирных кислот определяли методом газо-жидкостной хроматографии (Берч菲尔д, Сторс, 1965; Руководство по газовой хроматографии, 1969; Ржавская, 1973). Разделению подвергали метиловые эфиры жирных кислот, которые получали путем переэтерификации липидов абсолютным метанолом в присутствии ацетилхлорида в качестве катализатора (Ржавская, Макарова, 1974; Ржавская, 1976; Luddy et al., 1960).

Смесь метиловых эфиров жирных кислот разделяли на хроматографе «Хром-4» при температуре 200°C с использованием в качестве полярной фазы полиэтиленгликольадипата, нанесенного в количестве 20% на хромосорб W с дисперностью 80—100 меш.

Для идентификации отдельных компонентов метиловых эфиров жирных кислот использовали относительные удерживаемые объемы (Берч菲尔д, Сторрс, 1965; Ржавская, 1976); смесь метиловых эфиров насыщенных жирных кислот от  $C_{10}$  до  $C_{22}$ ; графическую зависимость логарифмов относительно времени удерживания от числа углеродных атомов (Берч菲尔д и Сторрс, 1965; Ржавская, 1970; Руководство по хроматографии, 1969; Ackman, 1963), а также вторичный стандарт — смесь метиловых эфиров жирных кислот трескового жира как наиболее изученного (Ackman & Burgner, 1965).

Количество каждого компонента определяли по площади пиков хроматограммы методом внутренней нормализации (Берч菲尔д и Сторрс, 1965; Ржавская, 1970; Руководство по газовой хроматографии, 1969). Значения показателей, характеризующих изменение качественного состояния, а также общее содержание тканевых липидов отдельных групп осетра, обработанных разными способами, представлены в табл. 1.

Таблица 1

**Изменения степени окисления и гидролиза тканевых липидов каспийского осетра во время хранения при минус 18°C**

Способы обработки	Продолжительность хранения, мес.	Перекисное число, % йода	Альдегидное число, мг % карбонового альдегида	Кислотное число, мг КОН/г	Йодное число, % йода	Содержание липидов, %
Водная глазурь (контроль)	0	0,02	0,9	4,5	134,9	
	12	0,42	5,6	12,6	119,7	13,9
Раствор прополиса и лимонной кислоты (по 0,005%)	0	0,02	1,1	5,4	139,7	
	12	0,22	3,8	11,9	131,5	15,4
Раствор ПВС						
5%-ный	0	0,02	1,2	5,6	126,8	
	12	0,31	4,9	12,5	116,1	14,2
12%-ный	0	0,02	2,9	8,2	122,4	
	12	0,15	4,7	20,7	113,8	7,3

Содержание общих липидов в мышечной ткани всех опытных групп осетра было почти одинаковым, за исключением рыбы, обработанной 12%-ным раствором модифицированного ПВС, в тканях которой было около 7% липидов против 14—15% в рыбе, обработанной другими способами.

Низкое значение кислотного числа в начале хранения свидетельствует о незначительной степени гидролиза липидов, а небольшие значения перекисного и альдегидного чисел — о незначительной степени окисления, т. е. об их хорошем качестве.

При пониженном содержании липидов степень их гидролиза оказалась выше, а вторичных продуктов окисления (альдегидов) было больше (см. табл. 1).

После 12 мес. хранения первичных продуктов окисления (перекисных соединений) более всего зафиксировано в липидах рыб контрольной группы (глазурованных водой), менее всего — в липидах рыб, обработанных 12%-ным раствором ПВС; несколько больше их было в случае глазурования раствором экстракта прополиса с лимонной кислотой.

По количеству перекисных соединений в липидах рыбы, глазурованные 5%-ным раствором ПВС, занимали второе место после контрольной группы рыб.

Таблица 2

## Изменения жирнокислотного состава тканевых липидов каспийского осетра во время хранения при минус 18 С

Кислота	Способы обработки											
	Водная глазурь (контроль)				5%-ный раствор ПВС				Раствор прополиса и лимонной кислоты (по 0,005%)			
	Продолжительность хранения, мес.											
	0	4	8	12	0	4	8	12	0	4	8	12
12 : 0	Следы	0,1	0,1	Следы	0,1	0,1	Следы	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
13 : 0	Следы	0,1	0,1	Следы	0,1	0,1	Следы	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
14 : 0	2,3	2,2	2,4	2,4	2,0	1,9	2,0	1,9	1,9	1,8	1,8	2,0
14 : 1 $\omega$ 5*	0,7	0,8	0,8	1,0	0,8	0,9	1,0	1,0	0,6	0,6	0,7	0,7
15 : 0	1,0	1,0	1,0	1,6	1,0	1,0	1,0	1,1	0,9	1,0	0,9	1,0
15 : 1 $\omega$ 8*	0,5	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6	0,8	0,7	0,4	0,5	0,4	0,5
16 : 0	18,1	18,4	19,1	19,8	18,1	18,4	18,7	19,1	17,2	17,4	17,9	18,2
16 : 1 $\omega$ 10*	10,9	11,1	11,5	11,8	10,3	10,2	10,6	10,8	10,1	10,0	10,3	10,6
16 : 2 $\omega$ 7	1,6	1,6	1,5	1,4	2,2	2,1	2,2	2,0	1,8	1,8	2,0	1,8
17 : 1 $\omega$ 8*	2,0	2,0	1,8	1,8	2,0	2,0	2,3	1,8	2,1	2,0	2,1	2,2
18 : 0	2,3	2,5	3,1	2,9	2,7	3,0	3,4	3,3	2,6	2,8	3,1	3,0
18 : 1 $\omega$ 9*	34,4	34,6	35,8	36,5	36,3	36,6	37,2	37,9	35,3	35,6	36,0	36,3
18 : 2 $\omega$ 6	2,5	2,6	2,2	2,0	2,6	2,5	2,2	2,3	2,5	2,4	2,2	2,5
18 : 3 $\omega$ 6	1,0	0,8	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6	0,9	1,0	0,8	0,7

18 : 3ω3	1,0	0,8	0,9	0,5	0,9	0,9	0,6	0,7	1,0	0,9	0,8	0,7	1,0	0,9	0,9	0,8
18 : 4ω3	0,3	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,4	0,4	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3	0,2
20 : 1ω9	5,3	5,3	6,0	6,5	4,3	4,5	4,9	5,1	4,0	4,2	4,7	4,9	9,5	9,6	10,3	10,0
20 : 2ω6	0,6	0,6	0,7	0,5	0,6	0,5	0,6	0,5	0,7	0,7	0,6	0,7	0,8	0,8	0,7	0,6
20 : 3ω6	0,3	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,4	0,4	0,2	0,2	0,5	0,4	0,4	0,4
20 : 4ω6	2,5	2,5	1,6	1,8	2,4	2,3	1,9	1,8	2,8	2,9	2,5	2,4	2,5	2,6	2,5	2,2
20 : 5ω3	5,9	5,7	4,8	4,3	5,0	4,9	4,5	4,2	6,4	6,0	5,9	5,8	4,6	4,5	4,2	4,0
22 : 1ω11*	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	0,5	0,5	0,4	0,4
22 : 2ω6	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5	0,5	0,4	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2
22 : 4ω6	0,6	0,5	0,5	0,3	0,6	0,6	0,3	0,4	0,7	0,6	0,5	0,5	0,8	0,7	0,5	0,6
22 : 5ω6	0,8	0,8	0,8	0,1	0,6	0,5	0,3	0,4	0,8	0,7	0,6	0,5	0,7	0,6	0,6	0,5
22 : 5ω3	1,8	1,6	1,1	0,7	1,7	1,6	1,1	0,9	1,9	1,8	1,4	1,3	1,3	1,1	0,8	
22 : 6ω3	3,7	3,6	2,9	2,1	3,5	3,3	2,8	2,5	3,8	3,7	3,5	3,0	2,4	2,3	2,1	1,9
Насыщенные	23,7	24,1	25,5	26,4	23,8	24,3	25,2	25,6	22,6	23,0	23,7	24,2	23,3	23,5	24,1	24,5
Мононенасыщенные	53,9	54,7	56,8	58,5	54,6	55,0	57,1	57,6	52,8	53,2	54,6	55,5	55,5	55,9	57,3	57,7
Полиненасыщенные	22,1	21,0	17,5	14,8	21,3	20,4	17,5	16,6	24,2	23,4	21,4	20,0	21,0	20,3	18,5	17,6
Эссенциальные	6,0	5,9	4,7	4,4	5,8	5,5	4,8	4,7	6,2	6,3	5,5	5,3	6,3	6,2	5,6	5,6
Биологически активные	16,7	16,2	12,7	11,0	15,8	15,1	12,8	12,1	18,2	17,5	16,1	15,2	14,0	13,7	12,7	11,7

\* Возможны другие изомеры.

Та же закономерность отмечается и в интенсивности накопления вторичных продуктов окисления — альдегидов, реагирующих с бензидином: по их содержанию в конце хранения липиды рыб, глазурованных 5%-ным водным раствором ПВС, почти не отличаются от обработанных 12%-ным раствором ПВС, но интенсивность их образования во втором случае значительно ниже.

Степень гидролитического расщепления липидов в процессе хранения не зависит от способа предварительной обработки рыб, что объясняется влиянием использованных средств лишь на окисление и их инертностью к активности липолитических ферментов.

Состав и изменения количественных соотношений компонентов жирных кислот липидов осетра, которые представляют собой средние значения, полученные из трех хроматограмм, приведены в табл. 2.

Жирнокислотный состав липидов в течение первых четырех месяцев довольно устойчив, после чего, особенно к концу хранения, несколько изменяется соотношение некоторых кислот, более заметно выраженное у рыб, глазурованных водой или 5%-ным раствором ПВС, что свидетельствует об усилении окислительных процессов.

К концу хранения суммарное содержание насыщенных и мононенасыщенных кислот в ряде случаев несколько возрастает, а полиненасыщенных — всегда заметно снижается. Возрастание насыщенных кислот в основном обусловлено пальмитиновой кислотой, мононенасыщенных — олеиновой и эйкозеновой, а полиненасыщенных — кислотами с четырьмя, пятью и шестью двойными связями.

Сумма полиненасыщенных кислот за 12 мес. хранения в липидах контрольной группы рыб снизилась на 34% к исходной, глазурованной 5%-ным раствором ПВС — на 22,5%, глазурованной экстрактом прополиса и обработанной 12%-ным раствором ПВС — примерно на 16—18%; в липидах контрольной группы более всего уменьшилось и содержание самой высоконенасыщенной докозагексаеновой (22:6) кислоты.

Количество эссенциальных жирных кислот 18:2<sub>ω</sub>6, 20:4<sub>ω</sub>6 (4,9—5,3%) в процессе хранения заметнее всего снизилось также в липидах контрольной группы рыб.

Сумма биологически активных кислот (14—18,2), в которую, кроме эссенциальных, включены кислоты с шестью и пятью двойными связями, уменьшается более ощутимо, особенно в липидах контрольной группы (на 34% к исходной).

Данные, приведенные в табл. 2, показывают, что исследуемые средства стабилизации липидов задерживают снижение содержания полиненасыщенных кислот, в том числе и биологически активных.

Наиболее эффективно разрушение таких кислот подавляет обработка 12%-ным раствором модифицированного ПВС и глазуривание 0,005%-ным раствором экстракта прополиса и лимонной кислоты. Это хорошо коррелирует и с интенсивностью образования первичных и вторичных продуктов окисления (см. табл. 1).

Следовательно, указанные два способа предварительной обработки осетра лучше способствуют сохранению пищевой ценности тканевых липидов во время холодильного хранения рыбы, чем глазурование 5%-ным раствором ПВС, а тем более обработка водной глазурью.

## ВЫВОДЫ

1. Исследованы изменения тканевых липидов мороженого каспийского осетра во время хранения при минус 18°C и эффективность различных способов его предварительной обработки водными растворами поливинилового спирта (ПВС) в сравнении с водной глазурью и

глазированием водным раствором спиртового экстракта прополиса и лимонной кислоты.

2. Применение защитных покрытий, образованных водными растворами ПВС, а также глазирование водным раствором спиртового экстракта прополиса и лимонной кислоты сдерживают накопление продуктов окисления в липидах и разрушение полиненасыщенных кислот, в том числе и биологически активных, т. е. способствуют лучшей сохранности пищевой ценности липидов, чем водная глазурь.

3. Сопоставление интенсивности накопления первичных и вторичных продуктов окисления в липидах и изменения состава жирных кислот показало, что предварительная обработка рыбы 12%-ным раствором ПВС и глазирование водным раствором спиртового экстракта прополиса и лимонной кислоты оказывают больший стабилизирующий эффект, чем глазирование 5%-ным раствором ПВС.

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Акулин В. Н., Первунинская Т. А. Жирнокислотный состав липидов некоторых видов тихоокеанских рыб. Труды ТИНРО, 1974, вып. 5, с. 39—42.

Берч菲尔д Г., Сторрс Э. Газовая хроматография в биохимии. М., «Мир», 1965, 598 с.

Кельман Л., Лясковская Д. Ускоренный метод выделения и количественного определения липидов мышечной ткани. «Мясная индустрия СССР», 1965, № 1, с. 52—54.

Любавина Л. А. Объективный метод определения степени окисления жира соленої сельди. «Рыбное хозяйство», 1964, № 5, с. 51—53.

Ржавская Ф. М. Газожидкостная хроматография жирных кислот. М., ОНТИ ВНИРО, 1970, 62 с.

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

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.

Ржавская Ф. М. Жиры рыб и морских млекопитающих. М., «Пищевая промышленность», 1976, 470 с.

Ржехин В. П., Погонкина Н. И., Воронова Э. К., Соловьева И. А. К вопросу определения альдегидов в растительных маслах. «Труды ВНИИЖ», 1961, вып. 21, с. 138—153.

Руководство по газовой хроматографии. Ред. русск. перев. А. А. Жуховицкий. Ред. нем. изд. Е. Лейбниц и Е. Штруппе, 1969, 482 с.

Трофимчук Г. Д., Первунинская Т. А. Изменение жирнокислотного состава липидов мышц рыбы при хранении. «Рыбное хозяйство», 1974, № 9, с. 50—51.

Ackman, R. G. Structural correlation of unsaturated fatty acid esters through graphic! comparison of gas-liquid chromatographic retention times on polyester substrates. J. Am. Oil Chem. Soc., 1963, v. 40, No. 10, p. 558—564.

Ackman, R. G., 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, No. 1, p. 38—42.

Dyer, W. F. and Fraser D. I. Proteins in fish muscle. Lipid hydrolysis. J. Fish. Res. Bd. Canada, 1969, v. 16, No. 1, p. 43—52.

Holm, W. K. Ekbom, G. Wode. Determination of extent of oxidation of fats. J. Am. Oil Chem. Soc., 1957, v. 34, No. 1, p. 606—615.

Luddy, F. E., Barford, R. A., Riemenschneider, R. W. Direct conversion of lipid components to their fatty acid methyl esters. J. Am. Oil Chem. Soc., 1960, v. 37, No. 9, p. 447—451.

Olley, J. Duncan W. R. H. Lipids and protein denaturation in fish muscle. J. Sci. Fd. Agric. 1965, v. 16, No. 2, p. 99—104.

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

# CHANGES IN THE TISSUE LIPIDS OF FROZEN CASPIAN STURGEON AND METHODS OF THEIR STABILIZATION

Rzhavskaya F. M., Omarov A. M.

## Summary

Changes in the lipids of frozen Caspian sturgeon are studied. Various methods aimed at stabilization of lipids during long-term storage at the temperature of  $-18^{\circ}\text{C}$  are compared.

The comparison of the accumulation rates of primary and secondary oxidation products as well as of changes in the fatty acid composition of lipids has indicated that the treatment of sturgeon with a 12% — water solution of modified polyvinyl alcohol and glazing with a water solution of the propolis alcohol extraction and citric acid in the concentrations of 0.005% is more effective than the conventional glazing with water or glazing with a 5%-water solution of polyvinyl alcohol.

## INTRODUCTION

It is known that the main cause of lipid oxidation in fish tissue is the action of oxygen. The rate of lipid oxidation depends on the nature of the fish species, the type of fat, the degree of unsaturation of the fatty acids, the presence of water, the temperature, the presence of oxygen, the presence of catalysts, and the presence of inhibitors. The most important factor in the development of lipid oxidation is the presence of oxygen. The presence of oxygen in the tissue leads to the formation of primary oxidation products (hydroperoxides), which are further converted into secondary products (aldehydes, ketones, and carboxylic acids). These products are responsible for the development of rancidity and the loss of organoleptic properties of the fish.

The purpose of this work was to study the changes in the lipids of frozen Caspian sturgeon during long-term storage at  $-18^{\circ}\text{C}$  and to compare different methods of stabilization of the lipids.

Sturgeon is a valuable fish species. It is rich in protein and contains a large amount of omega-3 fatty acids. The preservation of sturgeon is a complex process, as it requires the removal of water, the prevention of lipid oxidation, and the maintenance of the organoleptic properties of the fish.

The main method of preserving sturgeon is freezing. However, freezing can lead to the formation of ice crystals, which can damage the tissue structure and affect the quality of the fish.

To prevent lipid oxidation, various methods can be used, such as the addition of preservatives, the use of modified polyvinyl alcohol, and the use of propolis alcohol extraction and citric acid.

In this work, we studied the changes in the lipids of frozen Caspian sturgeon during long-term storage at  $-18^{\circ}\text{C}$  and compared different methods of stabilization of the lipids. We found that the treatment of sturgeon with a 12% — water solution of modified polyvinyl alcohol and glazing with a water solution of the propolis alcohol extraction and citric acid in the concentrations of 0.005% is more effective than the conventional glazing with water or glazing with a 5%-water solution of polyvinyl alcohol.

We also studied the fatty acid composition of the lipids of frozen Caspian sturgeon and found that the treatment with modified polyvinyl alcohol and glazing with propolis alcohol extraction and citric acid did not significantly change the fatty acid composition of the lipids.

In conclusion, we can say that the treatment of sturgeon with a 12% — water solution of modified polyvinyl alcohol and glazing with a water solution of the propolis alcohol extraction and citric acid in the concentrations of 0.005% is an effective method for stabilizing the lipids of frozen Caspian sturgeon.

We also found that the treatment with modified polyvinyl alcohol and glazing with propolis alcohol extraction and citric acid did not significantly change the fatty acid composition of the lipids.

In conclusion, we can say that the treatment of sturgeon with a 12% — water solution of modified polyvinyl alcohol and glazing with a water solution of the propolis alcohol extraction and citric acid in the concentrations of 0.005% is an effective method for stabilizing the lipids of frozen Caspian sturgeon.