

УДК 664.951.014:577.115:597.442

Е.Н. Харенко, М.В. Сытова

## ОСОБЕННОСТИ ФРАКЦИОННОГО И ЖИРНОКИСЛОТНОГО СОСТАВА ЛИПИДОВ АМУРСКИХ ОСЕТРОВЫХ РЫБ

### Введение

Основными производителями деликатесной продукции из осетровых рыб традиционно являются предприятия Волго-Каспийского бассейна и в небольших объемах — Азово-Черноморского бассейна. Однако в силу влияния ряда факторов экономического, политического, экологического и природоохранного характера запасы осетровых этих бассейнов сокращаются. Компенсировать дефицит деликатесной продукции возможно за счет осетровых иных российских районов промысла, в частности Дальневосточного региона, где промысловое значение имеют два основных вида из семейства осетровых: калуга *Huso dauricus* и амурский осетр *Acipenser schrenckii* (Brandt).

В бассейне р.Амур после 33-летнего запрета контрольный лов калуги и амурского осетра осуществляется с 1991 г. Объем вылова осетровых российской стороной составляет около 80 т в год. При контрольном лове осетровых наряду с проведением научных исследований осуществляется их переработка — рыбу потрошат, разделяют на тушку и тушку-кусочек, а затем замораживают. Одновременно производят икорную продукцию.

В связи с удаленностью мест лова амурских осетровых рыб от пунктов основной переработки насущной проблемой для производителей является обоснованное увеличение сроков хранения мороженой продукции. Вместе с тем в доступных литературных источниках содержится крайне ограниченная информация о технoхимических характеристиках амурских осетровых рыб. Отсутствуют данные по биохимическому составу этих объектов лова, что существенно затрудняет отработку технологических регламентов производства пищевой продукции и определение сроков их хранения.

Для решения данной проблемы актуальным является изучение химических и биохимических показателей данных видов рыб, в частности, фракционного и жирнокислотного состава липидов.

Известно, что липиды гидробионтов обладают характерными особенностями и представляют собой особую группу, весьма отличающуюся от липидов животных и растений. Эти особенности касаются состава отдельных фракций липидов, а также жирных кислот — их важного структурного элемента. Отличительной особенностью жиров рыб является преобладание в их составе лабильных высоконенасыщенных жирных кислот [Ржавская, 1976, Буркаева, 1978], оказывающих большое влияние на сроки хранения рыбного сырья и получаемых из него продуктов.

## Объекты и методы исследований

Объектами исследований являлись осетровые виды рыб реки Амур: калуга (*Huso dauricus*) и осетр амурский (*Acipenser schrenckii* (Brandt)).

Заготовку образцов мышечной ткани осетровых осуществляли в течение 2000–2003 гг. в различные сезоны лова (мае – июне, октябре – ноябре). При этом отбирали среднюю пробу из различных участков тела калуги и осетра без разделения на икражных и неикражных особей.

Рыбу заготавливали в соответствии с требованиями ТУ 15-01 320-96 “Калуга, осетр амурский сырец”, затем потрошили и разделяли на тушку и тушку-кусоч. Пробы разделанной рыбы замораживали без глазирования в полипропиленовых мешках по ГОСТ 30090 и транспортировали во ВНИРО для проведения аналитических исследований при температуре не выше минус 18°C.

Отбор проб и общий химический состав образцов определяли согласно ГОСТ 7636-85 “Рыба, морские млекопитающие, морские беспозвоночные, водоросли и продукты их переработки. Методы анализа”.

Липиды выделяли модифицированным методом Блайя-Дайера [Ржавская, 1976].

Фракционный состав липидов определяли методом хроматографии в тонком слое силикагеля [Кейтс, 1975]. Жир, выделенный из калуги и амурского осетра, растворяли в хлороформе и фракционировали в тонком слое силикагеля в системе петролейный эфир : этиловый эфир : ледяная уксусная кислота в соотношении 90:10:1. Проявление фракций вели серной кислотой с последующим нагреванием, идентификацию – по Rf и сравнением с нанесенными свидетелями, количественную оценку – денситометрией в отраженном свете.

Метилловые эфиры жирных кислот липидов выделяли путем метилирования 2,5%-ным раствором ацетилхлорида в метаноле с последующим их разделением на хроматомасспектрометре “Хьюлетт-Паккард”.

## Результаты и их обсуждение

Определен общий химический состав амурских осетровых рыб в зависимости от сезонов лова (табл. 1). Установлено, что в весенне-летний период содержание жира в калуге невысокое – в среднем 4,7% (в то время как в белуге Волго-Каспийского бассейна около 8% жира), в амурском осетре – 9,6% (в русском осетре 12 %) [Ржавская 1979; Кириллов и др., 1990]. Содержание жира в осенний период промысла значительно выше и составляет в калуге около 8,4% (при этом в белуге Волго-Каспийского бассейна около 10,1%), в амурском осетре – 10,5% (в русском осетре до 12,8%). Это позволяет отнести калугу к среднежирным, а амурского осетра – к жирным рыбам согласно классификациям И.В. Кизеветтера [1973] и И.П. Леванидова [1968].

Таким образом, в мышечной ткани амурских осетровых рыб весенне-летнего периода лова отмечается пониженное содержание липидов и повышенное содержание влаги. Амурские осетровые осеннего периода лова отличаются от рыб весенне-летнего периода более высоким содержанием липидов и меньшей обводненностью мышечной ткани.

Исследования фракционного состава липидов амурских осетровых рыб показали, что основную массу липидов составляют триглицериды, их содержание в калуге и амурском осетре колеблется соответственно от 79,4 до 88,1 и от 86,8 до 89,1% (табл. 2).

Содержание фосфолипидов варьирует от сезонов лова – в весенней рыбе фосфолипидов несколько меньше, чем в рыбе осеннего лова, но в целом меньше, особенно у амурского осетра (3,4%), чем в волгокаспийских осетровых и бестере (13,2–7,4%).

Отмечено, что в весенних осетровых почти в 3–4 раза меньше углеводов, чем в осенней рыбе. Причем в составе липидов амурских осетровых углеводов в 4–5 раз меньше, чем в волгокаспийских осетровых и бестере, что, скорее всего, обусловлено различием в районах обитания.

**Таблица 1.** Химический состав мышечной ткани осетровых рыб из реки Амур и Волго-Каспийского бассейна, %

Объект исследований	Вода	Общие липиды	Сырой протеин	Минеральные вещества
<i>Весенне-летний период промысла</i>				
Калуга	77,8±1,11	4,7±0,13	16,4±0,15	1,1±0,04
Белуга*	75,5	6,2	17,3	1,0
Осетр амурский	74,6±0,56	9,6±0,28	14,8±0,43	1,0±0,09
Осетр русский (Волго-Каспийский бассейн*)	71,0	12,0	15,7	1,3
<i>Осенний период промысла</i>				
Калуга	73,6±1,0	8,4±0,3	16,9±0,44	1,1±0,06
Белуга*	73,04	10,08	15,73	1,15
Осетр амурский	72,7±1,26	10,5±0,65	15,8±0,62	1,0±0,08
Осетр русский (Волго-Каспийский бассейн*)	68,94	12,81	17,15	1,1

\*Данные Ржавской, Омарова [1979]; Павельевой и др. [1978], Зулькарняевой [1974], Буркаевой [1978], Чертовой и др. [2001].

**Таблица 2.** Фракционный состава липидов мышечной ткани амурских осетровых рыб, белуги, русского осетра и бестера, %

Состав липидов	Калуга		Белуга*	Осетр амурский		Осетр волгокаспийский*	Бестер*
	весенне-летний период лова	осенний период лова		весенне-летний период лова	осенний период лова		
Фосфолипиды	3,1±0,8	5,3±0,6	8,9	2,9±0,7	3,4±0,4	13,2±0,3	7,4
Моноглицериды	–	5,0±0,4	3,9	–	3,7±0,7	–	3,1
Диглицериды	1,5±0,4	1,4±0,3	3,3	1,0±0,3	1,2±0,5	–	3,3
Стерины	3,8 ±1,4	5,5±0,7	2,3	4,4 ±0,6	2,6±0,4	1,9±1,0	2,6
Свободные жирные к-ты	2,5±0,7	1,8±0,6	3,6	2,0±0,5	0,7±0,1	–	3,3
Триглицериды	88,1±1,8	79,4±0,8	66,6	89,1±1,2	86,8±0,9	82,7±0,5	66,9
Эфиры стериннов	0,7±0,2	0,3±0,05	3,9	0,2±0,05	0,2±0,05	2,2±0,01	3,4
Углеводороды	0,3±0,1	1,3±0,2	6,7	0,4±0,1	1,4±0,2	–	8,1

\*Данные Ржавской, Омарова [1979], Павельевой и др. [1978], Буркаевой [1978], Чертовой и др. [2001].

Анализ жирнокислотного состава липидов амурских осетровых рыб различных сезонов лова в сравнении с волгокаспийскими осетровыми рыбами показал следующее (табл. 3). В липидах калуги выделено более 30 жирных кислот, которые в основном представлены мононенасыщенными (52,3–54,2%). Среди них традиционно для рыбного сырья доминируют: олеиновая – около 33 %, пальмитолеиновая и эйкозеновая – от 6 до 10 %.

Насыщенные жирные кислоты (около 26%) представлены в основном пальмитиновой – от 16 до 18%, и миристиновой – около 5%. Среди полиненасыщенных (около 20%) выделяются высоконепредельные – эйкозопентаеновая (от 5,37 до 7,87%) и докозогексаеновая (от 4,0 до 6,7%). Арахидоновой кислоты – около 1 %, при этом общая сумма эссенциальных жирных кислот 18:2ω3,6, 18:3ω3,6 и 20:4 ω3,6 составляет около 4%. Количество биологически активных кислот, к которым, кроме эссенциальных, относятся кислоты с шестью и пятью двойными связями, – около 15%, что свидетельствует о высокой пищевой ценности мышечной ткани калуги.

Таблица 3. Жирнокислотный состав липидов мышечной ткани калуги, белуги и бестера, % общего содержания жирных кислот

Жирные кислоты		Калуга		Белуга*	Гибрид бестер*
		весенне-летний период лова	осенний период лова		
Лауриновая	12:0	0,08	0,07	-	-
Миристиновая	14:0	5,55	4,56	2,76	2,4
Миристоолеиновая	14:1ω5,7	0,11	0,05	-	-
Пентадекановая	15:0	0,66	0,62	0,47	0,3
Пальмитиновая	16:0	15,84	18,09	18,69	25,6
Пальмитоолеиновая	16:1ω5,7,9	5,88	6,32	9,64	4,8
Гексадекадиеновая	16:2ω3,6	0,72	0,78	-	-
Хирагоновая	16:3ω3,6	0,73	0,65	-	-
Гексадекатетраеновая	16:4	0,83	0,76	-	-
Маргариновая	17:0	1,15	1,20	0,64	0,4
Гептадекапентаеновая	17:5ω3,6	0,36	0,41	-	-
Стеариновая	18:0	2,52	2,37	4,98	3,1
Олеиновая	18:1ω5,7,9	33,06	32,37	33,40	47,1
Линолевая	18:2ω3,6	1,76	1,14	1,15	0,6
Линоленовая	18:3ω3,6	1,22	1,23	-	-
Октадекатетраеновая	18:4ω3,6	1,40	1,29	-	-
Арахидиновая	20:0	0,03	0,10	-	-
Эйкозеновая	20:1ω5,7,9	9,53	9,92	2,95	1,5
Эйкозодиеновая	20:2ω3,6	0,42	0,93	0,32	0,8
Эйкозатриеновая	20:3ω3,6	0,64	0,33	-	-
Арахидоновая	20:4ω3,6	1,07	0,93	0,41	1,3
Эйкозапентаеновая	20:5ω3	5,37	5,64	5,48	3,4
Генейкозановая	21:0	Следы	Следы	-	-
Гептакозапентаеновая	21:5ω3	Следы	Следы	-	-
Кетолеиновая	22:1ω7,9,11	5,44	3,36	-	-
Докозодиеновая	22:2ω6	Следы	0,39	-	-
Докозапентаеновая	22:5ω3	1,40	1,99	0,14	1,1
Докозагексаеновая	22:6ω3	3,98	4,18	5,46	7,6
Тетракозановая	24:0	0,05	Следы	-	-
Нервоновая	24:1ω5,7,9	0,11	0,32	-	-
Тетрадекадиеновая	24:2ω6	Следы	Следы	-	-
Низиновая	24:6ω6	Следы	Следы	-	-
Сумма насыщенных к-т		25,88	27,01	25,73	31,8
Сумма мононенасыщенных к-т		54,23	52,34	76,27	53,4
Сумма полиненасыщенных к-т		19,89	20,65	-	14,8
Эссенциальные		4,05	3,30	-	1,9
Биологически активные		15,16	15,52	-	11,0

\*Данные Зулькарняевой [1974], Чертовой и др. [2001] и рабочие материалы, любезно предоставленные "ВНИРО-тест".

Состав жирных кислот липидов калуги в зависимости от сезона лова изменяется незначительно. Отмечено небольшое увеличение содержания насыщенных кислот – от 25,88% (весенне-летний период лова) до 27,01% (осенний период лова), в основном за счет пальмитиновой кислоты – соответственно 15,84 и 18,09%. При этом общее содержание мононенасыщенных кислот в осенней калуге на 2 % меньше, чем в весенней. Сумма полиненасыщенных жирных кислот практически одинакова в липидах калуги как весеннего, так и осеннего лова – около 20%.

В целом по составу жирных кислот липидов калуга незначительно отличается от белуги Волго-Каспийского бассейна, у которой доминирующими являются среди насыщенных пальмитиновая (18,69%), мононенасыщенных – олеиновая (33,4%), полиненасыщенных – эйкозопентаеновая (5,48 %) и докозогексаеновая (5,46 %) кислоты.

В липидах амурского осетра (табл. 4) выделено также более 30 жирных кислот, которые в основном характеризуются мононенасыщенными жирными кислотами – около 54,0% с преобладанием олеиновой (около 36%), пальмитоолеиновой (от 12,07 до 14,24%) и эйкозеновой (около 4%). Среди насыщенных (от 22,57 до 25,19%) доминируют пальмитиновая (около 16 %) и миристиновая (около 4%) кислоты.

Отмечено несколько большее, чем в липидах калуги, относительное содержание полиненасыщенных жирных кислот (на 2%), представленных главным образом эйкозопентаеновой и докозогексаеновой (около 4%) кислотами. Арахидоновой кислоты в составе липидов осетра меньше, чем в липидах калуги, в 2 раза, однако общее количество эссенциальных и биологически активных жирных кислот у них практически одинаково и составляет соответственно около 3,5 и 15,5%. Совокупность полученных данных по содержанию высоконепредельных жирных кислот, в том числе  $\omega$ -3, в липидах мышечной ткани осетра позволяет сделать заключение о ее высокой пищевой ценности.

В зависимости от сезона лова жирнокислотный состав амурского осетра несколько меняется. Так в осенний период лова по сравнению с весенне-летним снижается количество насыщенных жирных кислот на 3%, в основном за счет уменьшения количества стеариновой кислоты, при одновременном увеличении суммы полиненасыщенных жирных кислот. Однако при этом содержание эссенциальных и биологически активных жирных кислот практически не изменяется.

Следует отметить, что жирнокислотный состав липидов амурского осетра отличается от жирнокислотного состава липидов волгокаспийского осетра преобладанием на 2–3% полиненасыщенных жирных кислот, особенно в осенний период лова. Соответственно в жирнокислотном составе липидов амурского осетра насыщенных жирных кислот на 3–5% меньше, чем в составе волгокаспийского. Вместе с тем количество эссенциальных кислот у них практически одинаково – около 4 %.

Сравнительный анализ жирнокислотного состава липидов амурских осетровых рыб и гибрида (бестера) показал значимые различия. По данным Е.Н.Чертовой и др. [2001], характерной особенностью выращенных гибридов является преобладание в составе их липидов двух жирных кислот – непредельной олеиновой (18:1) – 38,8–50,1% и предельной пальмитиновой (16:0), уровень которой колеблется от 25,6 до 33,6%. Вместе с тем у амурских и волгокаспийских осетровых рыб естественной популяции содержание этих кислот значительно ниже: в крупных особях – белуге и калуге – олеиновой кислоты до 37 %, пальмитиновой – до 19 %; в осетре амурском и русском – соответственно до 40 и 22 %, что свидетельствует об общности популяции осетровых вне зависимости от района обитания.

Таблица 4. Жирнокислотный состав липидов осетра амурского, русского и бестера, % от общего содержания жирных кислот

Жирные кислоты	Код	Осетр амурский		Осетр волгокаспийский*	Бестер*
		весенне-летний период лова	осенний период лова		
Лауриновая	12:0	0,02	0,12	-	-
Миристиновая	14:0	4,17	3,19	2,0	2,4
Миристоолеиновая	14:1 $\omega$ 5,7	0,21	0,07	0,2	-
Пентадекановые	15:0	0,88	0,68	0,4	0,3
Пальмитиновая	16:0	16,90	16,20	22,3	25,6
Пальмитоолеиновая	16:1 $\omega$ 5,7,9	12,07	14,24	10,4	4,8
Гексадекадиеновая	16:2 $\omega$ 3,6	0,22	0,65	-	-
Хирагоновая	16:3 $\omega$ 3,6	0,94	2,1	-	-
Гексадекатетраеновая	16:4	0,49	1,72	-	-
Маргариновая	17:0	0,54	0,85	0,3	0,4
Гептадекапентаеновая	17:5 $\omega$ 3,6	0,94	0,61	0,3	-
Стеариновая	18:0	2,68	1,33	2,6	3,1
Олеиновая	18:1 $\omega$ 5,7,9	36,09	35,17	41,7	47,1
Линолевая	18:2 $\omega$ 3,6	1,99	1,89	1,2	0,6
Линоленовая	18:3 $\omega$ 3,6	1,23	1,41	Следы	-
Октадекатетраеновая	18:4 $\omega$ 3,6	0,99	1,26	0,2	-
Арахидиновая	20:0	Следы	0,15	-	-
Эйкозеновые	20:1 $\omega$ 5,7,9	4,30	4,44	2,5	1,5
Эйкозодиеновая	20:2 $\omega$ 3,6	2,85	1,09	0,1	0,8
Эйкозатриеновая	20:3 $\omega$ 3,6	0,30	0,40	0,1	-
Арахидононовая	20:4 $\omega$ 3,6	0,46	0,35	2,8	1,3
Эйкозапентаеновая	20:5 $\omega$ 3	4,87	5,39	5,3	3,4
Генейкозановая	21:0	Следы	0,05	-	-
Гептакозапентаеновая	21:5 $\omega$ 3	Следы	0,47	-	-
Кетолеиновая	22:1 $\omega$ 7,9,11	0,39	0,21	-	-
Докозодиеновая	22:2 $\omega$ 6	0,20	0,30	0,2	-
Докозапентаеновая	22:5 $\omega$ 3	1,77	1,08	1,7	1,1
Докозагексаеновая	22:6 $\omega$ 3	4,50	4,07	5,0	7,6
Тетракозановая	24:0	Следы	Следы	-	-
Нервоновая	24:1 $\omega$ 5,7,9	Следы	0,13	-	-
Тетрадекадиеновая	24:2 $\omega$ 6	Следы	0,16	-	-
Низиновая	24:6 $\omega$ 6	Следы	0,21	-	-
Сумма насыщенных к-т		25,19	22,57	27,6	31,8
Сумма мононенасыщенных к-т		53,06	54,27	52,5	53,4
Сумма полиненасыщенных к-т		21,75	23,16	19,9	14,8
Эссенциальные		3,68	3,65	4,0	1,9
Биологически активные		15,76	15,27	10,3	11,0

\*Данные Ржавской, Омарова [1979], Павельевой и др. [1978] Буркаевой [1978], Чертовой и др. [2001].

## Выводы

На основании проведенных исследований установлено, что содержание жира в амурских осетровых в среднем на 2–3% меньше, чем в волгокаспийских, при этом калугу можно отнести к среднежирным, а осетра — к жирным рыбам.

В зависимости от сезона лова в мышечной ткани амурских осетровых рыб изменяется содержание липидов и влаги: в весенне-летний период отмечаются пониженное содержание липидов и повышенное содержание влаги, а в осенний период — более высокое содержание липидов и меньшая обводненность мышечной ткани.

Фракционный состав липидов амурских осетровых представлен в основном триглицеридами — до 89,0% и фосфолипидами — до 5,3%, при этом различия фракционного состава липидов амурских осетровых весеннего и осеннего лова небольшие. В липидах амурских осетровых отмечено большее содержание триглицеридов, и меньшее — фосфолипидов, чем в липидах волгокаспийских осетровых рыб.

Установлена высокая биологическая ценность липидов мышечной ткани амурских осетровых рыб — количество эссенциальных и биологически активных жирных кислот в липидах калуги составляет около 4,0 и 15,3%, амурского осетра — 3,5 и 15,5% соответственно, что сравнимо с содержанием этих кислот в липидах волгокаспийских осетровых, но отличается от их количества в липидах бестера, у которого эссенциальных и биологически активных жирных кислот в 1,5–2,0 раза меньше.

Проведенные исследования подтвердили, что амурские осетровые рыбы могут быть потенциальным сырьем для приготовления деликатесной продукции.

## Литература

- Буркаева С.С.* 1978. Исследование состава и свойств липидов мышечной ткани бестера // Рыбное хозяйство.— № 2.— С. 65–66.
- ГОСТ 1168-86.* Рыба мороженая. Технические условия.— 9 с.
- Зулькарняева Р.Х.* 1974. Влияние условий хранения на качество соленого балычного полуфабриката // Труды ВНИРО.— Т. С1.— М.— С. 175–180.
- Кейтс М.* 1975. Техника липидологии.— М.: Мир.— 322 с.
- Кизеветтер И.В.* 1971. Технологическая и химическая характеристика промысловых рыб Тихоокеанского бассейна.— Владивосток: Дальиздат.— С. 297.
- Кизеветтер И.В.* 1973. Биохимия сырья водного происхождения — М.: Пищевая промышленность.— 423 с.
- Кириллов В.Н., Каниева Н.А., Давлетьярова Р.А.* 1990. Сравнительная характеристика биохимических показателей и уровня содержания хлорорганических пестицидов и тяжелых металлов в организме русского осетра с ярко выраженными патологическими изменениями и в их отсутствии.— Рыбник: АН СССР.— С. 69–75.
- Леванидов И.П.* 1968. Классификация рыб по содержанию в их мясе жира и белков // Рыбное хозяйство.— № 9.— С. 50–51 и №10.— С. 64–66.
- Павельева Л.Г., Беглова Р.Х., Бакуменко Е.В.* 1978. Исследования содержания отдельных фракций липидов мороженого осетра в процессе его хранения // Рыбное хозяйство.— № 12.— С. 55–58.
- Ржавская Ф.М.* 1976. Жиры рыб и морских млекопитающих.— М.: Пищевая промышленность.— 469 с.
- Ржавская Ф.М., Омаров А.М.* 1979. Изменения тканевых липидов мороженого каспийского осетра и способы их стабилизации // Труды ВНИРО.— Т.139.— М.— С. 24–30.
- Чертova Е.Н., Харченко О.А., Сколков С.А.* 2001. Исследование биохимических особенностей осетровых и веслоноса товарного выращивания // Рыбоводство и рыболовство.— № 4.— С. 21.