

# HIGIENA ŻYWNOŚCI ZWIERZĘCEGO POCHODZENIA

LEONARD WIDERA  
Gdynia

## Charakterystyka lipidów ryb i bezkręgowców morskich w aspekcie sanitarno-jakościowym

Z uwagi na zawartość lipidów w mięśniach, rozróżnia się ryby chude, zawierające w mięśniach poniżej 2% tłuszczu, ryby średniotłuste, zawierające 2—7% tłuszczu, ryby tłuste — zawierające 7—15% tłuszczu, oraz ryby pełnotłuste — zawierające ponad 15% tłuszczu (12). W ciele skorupiaków i mięczaków zawartość frakcji lipidowej rzadko przekracza 5%. Najczęściej kształtuje się ona w granicach 1,8—3,4% (4, 17). Wg Yamady i Collina (1974) niektóre małe skorupiaki morskie mogą jednak zawierać do 10% lipidów.

Mając na uwadze wartości odżywcze mięsa ryb i bezkręgowców morskich, uszeregować można tę grupę surowców żywnościowych w 5 kategorii:

- A) zawartość tłuszczu poniżej 5%, zawartość białka 15—20%,
- B) zawartość tłuszczu 5—15%, białka 15—20%,
- C) powyżej 15% tłuszczu, poniżej 15% białka,
- D) poniżej 5% tłuszczu, powyżej 20% białka,
- E) poniżej 5% tłuszczu, poniżej 15% białka (15).

Z bardziej znanych gatunków ryb przemysłowych do kategorii A zalicza się m.in. dorsze, flądry, plamiaki, morszczuki, karmazyny, rdzawce i witlinki, a do kategorii B — makrele, śledzie, sardynki i łososie. Niektóre jednak gatunki łososi jak np. *Oncorhynchus keta-chum* oraz *Oncorhynchus gorbusha-pink* zaliczane są do kategorii A. Natomiast makrele, śledzie i sardynki w zależności od sezonu połowowego jak i lokalizacji łowiska wymieniają się okresowo w kategorii C. Do kategorii D zalicza się tuńczyki. Jednak tuńczyki z niektórych rejonów połowowych wymieniają się również w kategorii B. Skorupiaki morskie np. kraby, homary, langusty i krewetki odpowiadają wskaźnikom charakterystycznym dla kategorii A, a mięczaki jak np. ostrygi i małże dla kategorii E (15).

Umieszczenie lipidów w ciele ryb, skorupiaków i mięczaków nie jest jednolite. Lipidy występować mogą jako podstawowe składniki komórek pełniących ważne funkcje metaboliczne (np. mięśnie). Wiele gatunków ryb gromadzi tłuszcz w postaci pasm podobnych do litery „V” pod skórą wzdłuż grzbietu lub wzdłuż linii bocznej. Ponadto tłuszcz odkładany jest w jamie brzusznej oraz w narządach wewnętrznych. Zawartość tłuszczu w czerwonych mięs-

niach ryb jest wyższa aniżeli w mięśniach białych. George (1962) wykazał, że czerwone mięśnie ryb zaopatrzone są w stosunkowo liczne mitochondria, komponenty hemowe i enzymy jak np. lipaza i dehydrogenaza bursztynowa. Mięśnie czerwone wg Besta (1961) są mięśniami „powolnymi”, nie biorą więc takiego udziału w ruchu ryb, jak mięśnie białe — „szybkie”. W mięśniach białych o mniejszej ilości mitochondriów i komponentów hemowych działają głównie mechanizmy przemiany glikogenowej (2).

W lipidach ryb i bezkręgowców wyróżnia się frakcję trójglicerydową, fosfolipidową, wolnych kwasów tłuszczowych, steroli i estrów steroli (1, 17). Zawartość lipidów w ciele ryb i bezkręgowców nie jest wartością stałą. Ulega ona różnicowaniu w zależności od pory roku, rodzaju przyjmowanego pokarmu jak i stanu zdrowotności (3, 4, 5, 6, 19).

Jak wynika z badań Loverna (1951), wiele unikalnych lipidów znajdujących w ciele ryb i bezkręgowców, występuje w phyto- i zooplanktonie. Autor ten stwierdził także, że zawartość kwasów tłuszczowych w phyto- i zooplanktonie ulega, podobnie jak w lipidach ryb i bezkręgowców, wahaniom sezonowym. Klenk i Eberhagen (1952) wyodrębnili z planktonu identyczne kwasy tłuszczowe, jakie znajdowano w lipidach ryb. Kelly, Reiser i Hoad (1958) wykazali, że żywienie olejem lnianym, bawełnianym oraz olejem śledziowym zmienia zasadniczo skład kwasów w tłuszczu ryb słodkowodnych. Skład kwasów w tłuszczu tych ryb był bardzo zbliżony do składu kwasów w podawanym tłuszczu. Kayama, Tsuchiya i Mead (1963) stwierdzili, że skład kwasów tłuszczowych w lipidach skorupiaków jest prawie identyczny z takim składem w skarmianym planktonie.

Skład kwasów tłuszczowych zmienia się także w zależności od temperatury wody. Farkas i Herodeck (1964) stwierdzili, że wraz z obniżeniem się temperatury wody wzrasta w lipidach ryb i skorupiaków zawartość C20 i C22. Kniprath i Mead (1965) wykazali wzrost zawartości C22:6 w lipidach pstrągów przetransportowanych z wody o temperaturze 12°C do wody o temperaturze 5°C.

Znaczny wpływ na skład i zawartość lipidów w mięśniach ryb wywierają niektóre procesy chorobowe (19). W tłuszczu mięśniowym chorych, galaretowatych kulbaków czarnych stwierdzono znaczny wzrost zawartości frakcji polienowej przy równoczesnym spadku zawartości tłuszczu. Zawartość kwasów polienowych w tłuszczu galaretowatego mięsa wynosił 45,1%, a w tłuszczu mięsa niezmiennego 10,5%. Większość tej frakcji u ryb chorych stanowił C20:5, którego zawartość w tłuszczu mięśniowym wynosiła aż 35,8%, a suma C20:5 i C22:6 — 38,7%.

Tłuszcz chorych, galaretowatych kulbaków czarnych charakteryzuje się więc zwiększonym stanem czynności biologicznej (19).

Trójglicerydy ryb i bezkręgowców posiadają polienowe kwasy tłuszczowe ulokowane w pozycji beta, co warunkuje przebieg procesów utleniania wg schematu charakterystycznego dla beta-oksydacji. U ssaków morskich kwasy te występują w pozycji alfa (15, 18).

Wiązania etylowe kwasów tłuszczowych w lipidach ryb i bezkręgowców występują w konfiguracji cis i rozmieszczone są w układzie izolowanym, oddzielone wiązaniami C-C oraz grupą metylenową (15).

Powyższe zjawiska mają duże znaczenie dla procesów oksydacji tłuszczów, gdyż kwasy nienasycone w pozycji beta, w miejscu podwójnego wiązania, jak i w obecności grupy metylenowej, są szczególnie reaktywne w stosunku do tlenu. Produkty utleniania wchodzić mogą w reakcje z witaminami A, E, K, substancjami hemowymi oraz ze wszystkimi typami związków zawierających grupy aminowe i guanidowe (9, 13). Np. reakcje aldehydów z grupami aminowymi są prawdopodobnie przyczyną „brązowienia” występującego w czasie składania ryb i mączki rybnej (7, 9, 18).

W porównaniu z olejami roślinnymi i tłuszczem ssaków w lipidach ryb, skorupiaków i mięczaków fizjologicznie nie występują krótkołańcuchowe kwasy nasycone. Natomiast w lipidach tych zwierząt występują kwasy nasycone o nieparzystej liczbie atomów węgla (C15, C17, C19) w ilościach od 1—4%. Najdłuższym spotykanym w lipidach ryb i bezkręgowców kwasem nasyconym jest C24:0, występujący także w olejach rzepakowym i lnianym (15). W lipidach zwierząt morskich kwas ten występował w ilości średnio do 2% (15, 16). Spośród kwasów nasyconych w lipidach ryb, mięczaków i skorupiaków stwierdza się stosunkowo duże ilości kwasu C16:0 i C14:0. Ogólna suma kwasów nasyconych w lipidach tych zwierząt wynosić może 20—35% (7, 15, 16). Suma ta jest niższa aniżeli w tłuszczu ssaków, lecz wyższa niż w olejach roślinnych (15).

Natomiast zawartość frakcji polienowej w lipidach ryb i bezkręgowców jest kilkakrotnie wyższa niż w tłuszczu ssaków, lecz niższa niż w olejach roślinnych. Najdłuższymi kwasami polienowymi są C22:5 i C22:6. Suma tych kwasów może u zwierząt morskich wynosić 10—30% (16).

Wskaźnikiem stabilności lipidów ryb i bezkręgowców jest suma C20:5 i C22:6. Wielkość tego wskaźnika jest bardzo istotna, pozwala bowiem na określenie podatności na jęczzenie, a tym samym na ustalanie realnych okresów przechowywania tej grupy surowców żywnościowych (17). Np. wskaźnik ten dla lipidów makreli z M. Północnego waha się w granicach 20,1 do 25,7%, dla lipidów śledzia atlantyckiego 12,1—14,3%, dla lipidów zębacza 46,8%, piosrosza — średnio

17,3%, karmazyna — średnio 29,1%, gromadnika — średnio 2,8% (9). Wysoką wartość osiąga ten wskaźnik w lipidach mięczaków, np. ostryg — średnio 41% (17). Wg Stansbyego (1969) suma C20:5 i C22:6 wynosząca ponad 30% w lipidach ryb, skorupiaków i mięczaków świadczy o ich dużej podatności na jęczzenie. Procesy oksydacyjne w takich surowcach są bardzo zaawansowane już po kilku tygodniach po zamrożeniu. Obok C20:5 i C22:6 ważnym wskaźnikiem stabilności lipidów zwierząt morskich jest wielkość liczby jodowej. U większości odławianych ryb, skorupiaków i mięczaków liczba ta zawarta jest w granicach 118—190 (7, 17). Liczba jodowa lipidów ryb i bezkręgowców z wód zimnych jest wyższa aniżeli lipidów zwierząt z wód ciepłych i umiarkowanych (15). Wartość liczby jodowej koreluje z sumą C22:6 i C20:5 (17).

Spośród kwasów monoenowych szczególne znaczenie sanitarne przypisuje się kwasom C20:1 i C22:1, głównie z powodu ich negatywnego oddziaływania na organizm ssaków, a przede wszystkim na układ krwionośny i mięsień sercowy (14, 16). Wg danych literaturowych graniczną dopuszczalną dawką jest 10% ilość tych kwasów w stosunku do globalnej ilości podawanego tłuszczu (14). W lipidach mięśni ryb, skorupiaków i mięczaków suma C20:1 i C22:1 osiąga zmienne wartości. I tak np. w mięśniach dorszy suma tych kwasów wynosić może średnio 7,6%, w mięśniach morszczuków — 4,2%, karmazynów — 7,2%, śledzi — 21%, makreli — 10%, ostryg — 2,6%, a małży — 6,1% (16, 17). Suma tych kwasów jest znacznie wyższa w olejach z wątrób (7, 9). Fakt ten może mieć szczególne znaczenie m.in. w żywieniu zwierząt gospodarskich tłustymi mączkami rybnymi, produkowanymi z różnych gatunków ryb, zawierających w lipidach wysoką zawartość C20:1 i C22:1. Np. w lipidach gromadnika sama zawartość C22:1 wynosi 27% (9, 15).

Podawanie zwierzętom w ilości ponad 10% tych kwasów w stosunku do globalnej ilości podawanego tłuszczu spowodowało już po tygodniu skutki histopatologiczne w mięśniu sercowym (14). W innych tłuszczach naturalnych bardzo wysoka zawartość C22:1 występuje jedynie w oleju rzepakowym (kw. erukowy). C22:1 występujący w lipidach ryb, skorupiaków i mięczaków nie jest identyczny z kwasem erukowym, lecz stanowi jego formę izomeryczną (15).

Zawartość kwasu oleinowego, linolowego i linolenowego w lipidach ryb i bezkręgowców jest niższa niż w tłuszczu ssaków i w olejach roślinnych. Spośród tych 3 kwasów w największych ilościach występuje w lipidach ryb i bezkręgowców kwas oleinowy — 8,5—30% (8, 11).

Zawartość niezbędnych nienasyconych kwasów tłuszczowych w lipidach zwierząt morskich jest średnio niższa niż w tłuszczu ssaków i znacznie niższa w porównaniu z olejami roślinnymi (8, 15). Ogólny stosunek kwasów nasyconych do nienasyconych we frakcji lipidowej ryb i bezkręgowców jest niższy niż w tłuszczu ssa-

ków, a wyższy aniżeli w olejach roślinnych. Łączna ilość kwasów tłuszczowych znajdująca się w lipidach zwierząt morskich przekracza 50 indywidualów i jest najwyższą ze spotykanych w przyrodzie (9, 14).

Fracja fosfolipidowa lipidów ryb, mięczaków i skorupiaków w większej części składa się z lecytyn (ponad połowa frakcji) oraz kefalin. W mięsie ryb chudych fosfolipidy tworzą prawie całą frakcję lipidową. Np. w mięśniach dorsza atlantyckiego występuje do 85% fosfolipidów w stosunku do ogólnej ilości tłuszczów (7). Fosfolipidy występują głównie jako tłuszcz komórkowy, osiągając średnio poziom ok. 0,7%, rzadko ponad 1% (2, 7, 15). Ryby gromadzące tłuszcz zapasowy (np. ryby śledziowate i łososiowate), który złożony jest z trójglicerydów, zawierają bardzo małe ilości fosfolipidów (15). Fizjologicznie obok form związanych, kwasy tłuszczowe w mięśniach zwierząt morskich występować mogą również w stanie wolnym (WKT). Ilość wolnych kwasów tłuszczowych jest jednak bardzo zróżnicowana w zależności od gatunku i stanu odżywienia. Na ogół stanowią one niewielką frakcję lipidów — w granicach 1—5% (7, 15). W nieco większych ilościach występują one w mięśniach czerwonych, niż w mięśniach białych. W trakcie przechowywania w warunkach chłodniczych i zamrażalniczych ryb i bezkręgowców pod wpływem enzymów tkankowych mogą być uwalniane z lipidów znaczne ilości WKT. Szczególnie duże ilości WKT pojawiać się mogą w wypadku hydrolizy fosfolipidów (6, 7). Ilość WKT zwiększa się głównie na skutek degradacji kwasów polienowych (6, 7, 9). Duży udział w uwalnianiu WKT odgrywają procesy mikrobiologiczne, zachodzące pod wpływem mikroflory psychrofilnej (15, 18). WKT ulegając dalszym procesom oksydacji tworzą kwasy krótkołańcuchowe, uczestniczące w wytwarzaniu nieprzyjemnego zapachu (np. kwas propionowy i masłowy) (7, 18).

Specyficzną frakcją lipidów są substancje niezmylejące się (SNZ), które w tłuszczu ryb i bezkręgowców, w porównaniu z tłuszczem ssaków, występują w dość szerokich granicach. Wśród tych substancji, występujących w lipidach ryb i bezkręgowców, znajduje się wiele składników aktywnych biologicznie i farmakologicznie (10). Typową grupą składników SNZ są bezbarwne węglowodory jak np. skwalen  $C_{30}H_{50}$ , pristan  $C_{18}H_{38}$ , gadusan  $C_{19}H_{32}$  i zamen. Węglowodory te występują głównie w olejach z wątrób, szczególnie w dużych ilościach w olejach z wątrób ryb spodustych. Np. w olejach z wątroby rekina *Sepidorhinus squamosus* stwierdzono 77,90% SNZ, z czego 78,50% stanowił skwalen. Jednak lipidy mięśni ryb także mogą zawierać węglowodory. Lambersten i Holman (1963) stwierdzili obecność w lipidach mięśni śledzi pristanu i skwalenu w ilości łącznej 0,05% (10, 15).

Obok węglowodorów w skład SNZ lipidów zwierząt morskich wchodzi substancje barwne jak fukokstantyny, ksantofile i astaksantyny. Barwniki te są szybko utleniane, toteż niektóre ryby długo składowane w stanie mrożonym tracą swoją charakterystyczną barwę, przybierając w efekcie oksydacji inne barwy. Np. czerwony barwnik łososi — astaksantyna przemienia się w barwę pomarańczową lub brązową. Podobnie reagują inne barwniki (10, 15, 16). Odrębną frakcją SNZ stanowią alkohole w tym sterole, alkohole tłuszczowe wolne lub zestryfikowane z kwasami tłuszczowymi w postaci

wosków. Sterole występują w lipidach zwierząt morskich w postaci zestryfikowanej i wolnej. W tej grupie związków przeważa cholesterol. Poziom cholesterolu w różnych gatunkach ryb wynosi od 65—95 mg/100 g, w ciele mięczaków i skorupiaków od 140—200 mg/100 g (15). W ciele mięczaków występują także inne sterole jak C26 sterol, C22 dehydrosterol, brassicasterol, 24 methylsterol i C29 sterol (1, 15).

W olejach ryb z gatunku Barakudina zawartość SNZ wynosi 70—80%, przy czym całość stanowią woski (10). Ogólna zawartość SNZ wraz z woskami w lipidach ryb, mięczaków i skorupiaków odławianych do celów spożywczych może wahać się w zakresie od 0,60 do 10,00% (10, 15). W lipidach mięsa śledzia zawartość SNZ wynosi 0,6—2,3%, łososia średnio 1,2%, tuńczyka — 0,5%, kulbaka 1,3%, ostroboka — 2,4%, pioszka — 10% (10, 16). Z uwagi na swe specyficzne właściwości lipidy ryb określa się powszechnie jako oleje rybne (14). Trudności surowcowe jak i zmniejszona produkcja typowych tłuszczów zwierzęcych są przyczyną zainteresowania wielu państw, w tym i Polski w zużyciu olejów rybnych w produkcji margaryny, tłuszczów kuchennych i tłuszczów cukierniczych (8, 14). Problem wykorzystania olejów w przetwórstwie spożywczym wymaga jednak przeprowadzenia kompleksowych badań przez higienistów, żywnościowców i techników.

Fracja lipidowa ryb i bezkręgowców odgrywa bardzo ważną rolę w kształtowaniu się wskaźników sanitarnych i jakościowych tej grupy surowców żywnościowych, rzutując w istotny sposób na ich trwałość, przydatność technologiczną i spożywczą.

#### Piśmiennictwo

1. Ackman R.: J. Fish Res. Bd. Can. 21, 247, 1964.
2. Baretts A.: Arch. Anat. Micr. Morph. exp. Suppl. 50, 91, 1961.
3. Beave J.: J. Agr. Food Chem. 10, 120, 1962.
4. Bonet J.: Mar. Fish. Rev. 36, 8, 1974.
5. Braekkan O.: Nature 17, 747, 1956.
6. Brown W.: Comm. Fish Rev. 19, 27, 1957.
7. Bykowski P.: Technologia chłodniczego utrwalania morskich surowców żywnościowych. Wyd. Morskie Gdańsk 1973.
8. Gruger E.: J. Amer. Oil Soc. 41, 662, 1964.
9. Karnicka B.: Biul. MIR 4, 14, 1975.
10. Krawczak-Krogulecka W.: Biul. MIR 4, 16, 1975.
11. Mead J.: J. Amer. Oil Chem. Soc. 37, 438, 1960.
12. Norma Branżowa. Ryby i przetwory rybne. Nazwy i określenia BN-73/8020-06.
13. Olley J.: J. Sci. Food Agric. 16, 99, 1965.
14. Salmonowicz J.: Biul. MIR 4, 9, 1975.
15. Stansby M.: World Rev. of Nutr. and Diet. Vol. 11, 46, 1969.
16. Stansby M.: J. Am. Diet. Assoc. 34, 396, 1973.
17. Stansby M.: Mar. Fish Rev. Vol. 38, 1, 1976.
18. Swain L.: J. Fish Res. Bd. Can. 94, 24, 1953.
19. Widera L.: Praca doktorska, SGGW AR Warszawa 1976.

Adres autora: dr Leonard Widera, ul. pšk. Dąbka 24a, 81-107 Gdynia.

**FISCHER CH., HONIKEL K. O.:** Łatwy i szybki test różnicowania mięsa normalnego, PSE i DFD u świń. (Ein einfacher Schnell-Test zur Unterscheidung von normalem, PSE- und DFD-Fleisch beim Schwein). Fleischwirtschaft 57, 1018, 1977.

Opisano szybki test (8—10 min.) służący do różnicowania mięsa normalnego świń od mięsa ze zmianami PSE i DFD. Test może być stosowany natychmiast po uboju.

a. a.