

**А. В. Наумова, М. А. Данилюк, Н. В. Луговкина,
А. Н. Яккола, А. Л. Ишевский, Е. В. Островидова**

НОВЫЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПОРЧИ ЛИПИДОВ РЫБНОГО СЫРЬЯ И ПРОДУКТОВ

Ключевые слова: перекисное окисление, липиды, малоновый диальдегид, токсикология, безопасность.

Рыба и рыбные полуфабрикаты занимают значительный объем пищевого рынка. Качество и безопасность данной продукции согласно Международному стандарту ГОСТ 32366-2013 должно контролироваться количественно с помощью идентификации маркеров порчи. Основная проблема холодильного хранения жирной рыбного сырья и продуктов - окисление (прогоркание) липидов. Та же проблема возникает при хранении вяленой рыбы с $A_w \geq 0,72$. Срок годности, в этих случаях, ограничен из-за образования побочных привкусов прогоркания. В работах [1,2,3,4,5], приведены результаты исследований привкусов прогоркания, образующихся при холодильном хранении рыбного сырья. Но проблема образования привкусов прогоркания, при длительном холодильном хранении, наступает значительно позже микробиологической порчи. Прогоркание жиров – наиболее важная для контроля качества стадия, так как дальнейшие процессы приводят к накоплению в жирах короткоцепочечных альдегидов и кетонов. В зависимости от жирности рыбы скорость выделения и накопления таких продуктов разная. Для оценки качества рыбного сырья и продуктов, наиболее часто используется методика определения перекисного числа [1], не позволяющая определить метаболиты, образующиеся в результате перекисного окисления. В настоящей работе приведены разработанная методика определения перекисного числа и результаты исследования токсичных метаболитов перекисного окисления липидов на рыбном сырье различной жирности. Результаты работы позволяют применять данные методы пробоподготовки и идентификации в пищевой промышленности для экспресс-анализа качества и безопасности исследуемого продукта, перед стадией реализации рыбы.

**A.V. Naumova, M. A. Danilyuk, N. V. Lugovkina,
A. N. Iakkola, A. L. Ishevsky, E. V. Ostrovidova**

PRODUCTION OF FOOD FILMS BASED ON NATURAL POLYSACCHARIDES TO INCREASE THE SHELF LIFE OF FISH PRODUCTS

Keywords: peroxidation, lipids, malondialdehyde, toxicology, safety.

Fish and fish semi-finished products occupy a significant volume of the food market. The quality and safety of these products, according to the International Standard GOST 32366-2013, must be controlled quantitatively by identifying spoilage markers. The main problem with refrigerated storage of oily fish raw materials and products is the oxidation (rancidity) of lipids. The same problem arises when storing dried fish with $A_w \geq 0.72$. The shelf life, in these cases, is limited due to the formation of rancidity side flavors. In works [1,2,3,4,5,6,7], the results of studies of rancidity flavors formed during refrigerated storage of fish raw materials are presented. But the problem of the formation of rancid tastes during long-term refrigerated storage occurs much later than microbiological spoilage. Rancidity of fats is the most important stage for quality control, since further processes lead to the accumulation of short-chain aldehydes and ketones in fats. Depending on the fat content of the fish, the rate of release and accumulation of such products is different. To assess the quality of fish raw materials and products, the most commonly used method is to determine the peroxide value [1], which does not allow the determination of metabolites formed as a result of peroxidation. This work presents the developed method for determining the peroxide value and the results of studying toxic metabolites of lipid peroxidation on fish raw materials of various fat contents. The results of the work make it possible to use these methods of sample preparation and identification in the food industry for express analysis of the quality and safety of the product under study, before the stage of fish sales.

Введение

В ежедневном рационе питания человека липиды занимают около 30 % от общего количества калорий в ежедневном рационе (углеводы – 60 %, белки – 10 %). При общей калорийности рациона 2000-3000 ккал это соответствует 70-100 граммам жиров в сутки [6,7].

ПНЖК, незаменимый нутриент пищи, не синтезируемый организмом и содержащийся в растительном и животном сырье, являющимися источниками $\omega 6$ (линолевой) и $\omega 3$ (линоленовой) кислот, образующих в организме эйкозапентаеновую и докозагексаеновую кислоты.

Липиды – представляют собой сочетание различных по составу ацилглицеринов, содержащих в

качестве сопутствующих веществ другие липиды и вещества нелипидного характера. Ацилглицерины—самая большая группа липидов, находятся в клетках живых организмов и в некоторых их жидкостях. Ацилглицерины физиологически самые важные вещества, наиболее важные те, которые содержат в своем составе линолевою, линоленовую, арахионовую жирные кислоты.

Жиры, извлеченные из доброкачественного сырья с соблюдением норм технологического процесса, имеют свойственные органолептические характеристики, которые при продолжительном хранении могут быть подвержены структурным изменениям. Подобные изменения обусловлены образованием в жирах из их ацилглицеринов новых специфических веществ.

В настоящее время установлено, что процессы, протекающие в метаболизирующих клетках, протекают с участием свободных радикалов. К таким процессам относятся, прежде всего, процессы окисления липидов, так как они – субстраты, наиболее благоприятные для развития цепных процессов.

Окисление липидов в жидкой фазе – сложный цепной процесс, который характеризуется выраженным разветвлением и состоит из нескольких элементарных реакций: стадии зарождения, продолжения, разветвления и обрыва цепи.

Перекисное окисление липидов

Механизм окисления липидов является радикальным, при котором, под действием свободных радикалов, образуются малондиальдегид и 4- гидроксинonenал [7,8,9,10,11,12,13].

Кроме того, перекисное окисление приводит к поликонденсации и полимеризации липидов, и образованию вторичных карбонильных продуктов, малонового диальдегида и диеновых конъюгатов, которые используются как маркеры перекисной порчи липидов [14,15,16]. Нестабильные диеновые гидропероксиды, как первичные продукты перекисного окисления липидов, претерпевают вторичные изменения, образуя эпоксиды карбонильных соединений и спиртов [17,18,19,20]. Окисление жирных кислот проходит многостадийно.

Качественный и количественный состав липидов мышечных тканей, зависит от вида рыбного сырья. В маложирном сырье (треске, пикше и сайде) липидная компонента составляет менее 2%, а в жирном (сельдь, скумбрия, лососевые садкового разведения) увеличивается от 8 до 20 % [21,22,23,24,25]. Содержание липидов до 5% разграничивает маложирную (постную) и рыбу средней жирности. Помимо видовой вариативности содержание липидов может изменяться в зависимости от пола, состава кормов, сезонных колебаний и типа мышечной ткани.

Подверженность к прогорканию жирной рыбы связана с повышенным содержанием ПНЖК в липидном составе, в том числе и важных в пищевом рационе омега-3 жирных кислот (эйкозапентаеновой и докозагексаеновой кислот). Проведенный масс-спектрометрический анализ подтвердил, что видовой жирнокислотный состав различен, и зависит от вышеупомянутых факторов.

В реакциях окисления мышечных тканей участвуют две группы липидов [26,27,28,29,30]:

1. Резервные триацилглицерины (ТАГ), составляющие большую часть липидов в жирной рыбе и образующие фракцию, которая обуславливает изменчивость содержания жира;

2. Фосфолипиды, содержащиеся в клеточных мембранах.

На долю липидов приходится примерно 1 % общей массы мяса рыбы. Несмотря на их присутствие в значительно меньших количествах, фосфолипиды мембранного слоя обеспечивают

большую площадь поверхности для реакций окисления по сравнению с ТАГ. Количество фосфолипидного субстрата, доступного для окисления катализаторами, пропорционально площади поверхности, обращенной к водной фазе.

Участие мембран, как основного субстрата процесса окисления липидов, объясняет защиту продукта при хранении, внесением токоферола, который защищает мембраны при окислении. Структура молекулы токоферола, как жир -нокислотного оксиданта, позволяет ему своим С13 – звеном закрепиться в гидрофобной части мембранного слоя, а хроманольное кольцо располагается на поверхности раздела мембраны и воды, отвечающего за ее антиоксидантные свойства. Перекисное окисление липидов (ПОЛ) — это физиологический процесс, постоянно протекающий в живых клетках.

Реакции окисления липидов

В результате окисления, ухудшается качество липидов, во время переработки и хранения сырья и продукции.

От температуры, наличия кислорода, света, воды, длительности нагрева, а также от присутствия веществ, катализирующих или ингибирующих окисление жир, зависит преобладание гидролитических или окислительных процессов, в конечном итоге, определяет качество жира, поэтому, способ тепловой обработки, определяет степень и характер изменений жиросодержащего сырья и продуктов. Невысокие температуры термообработки характеризуются протеканием гидролитических процессов.

Окислительные изменения в жирах, как качественный и количественный показатель, характеризует перекисное число, определяющее наличия перекисей и гидроперекисей, как первичных продуктов окисления.

β -окисление

Одной из немногих возможных реакций, которым может подвергаться образовавшееся насыщенное соединение, является нуклеофильное присоединение по β -положению.

Разрушением каротиноидов и токоферолов, до начала окислительных изменений, приводит к обесцвечиванию или изменению спектра поглощения жира, а окисление жиров определяет полную потерю их естественного цвета, собственного вкуса и запаха, теряется биологическая ценность.

Предотвращение окислительных процессов [31,32,33,34,35,36]

Окислительные процессы в жирах возможно предотвратить при:

1. Хранении продуктов с повышенной липидной ценностью в плотно закрытых емкостях.

2. Исключении содержания в жирах металлов и их соединений, способных накапливаться в жировых клетках и делающих непригодным для пищевых целей рыбное сырье.

Окисление важных биологических компонентов в живом организме может замедляться путем поступления антиоксидантов с пищей и их последующей регенерации. После гибели защитные системы организма истощаются и не способны регенерировать вещества, проявляющие антиокислительное действие. В ходе проведения настоящего исследования установлены ПДК токсичных веществ микробиологического и химического характера, что позволит в дальнейшем проводить исследования для улучшения качества и увеличения сроков хранения рыбных продуктов. Скорость окисления зависит от температур и глубины окисления, полярности и гидрофобности среды окисления, степени насыщенности субстрата, ряда структурных факторов. Антиоксиданты – вещества, которые тормозят общую скорость окисления, при введении их в систему в количестве $10^{-3} - 10^{-5}$ М/л. Концентрационный диапазон действия антиоксидантов – важное условие, которое определяет цепной характер процесса окисления.

Материалы и методы проведения эксперимента

Использован метод, основанный на реакции взаимодействия продуктов окисления липидов (перекисей и гидроперекисей), содержащихся в испытуемом продукте, с йодистым калием в растворе уксусной кислоты и хлористого метилена и последующем количественным определением выделившегося йода раствором тиосульфата натрия титриметрическим методом.

Проведение испытаний

Для контроля качества и безопасности продукта очень важно выбрать правильный метод, который позволит контролировать содержание метаболитов и токсикантов в реализуемом продукте. Для исследования были взяты хек без головы мороженный ТУ 9261-002-51561792-2005 и сельдь с головой мороженная ТУ 10.20.13-002-51561792-2018 [3]. Целью настоящего исследования была разработка методики пробоподготовки для оценки первичных продуктов перекисного окисления на куске рыбы.

Для проведения исследования в колбу на 100 мл помещается навеска рыбы 5 грамм (точная навеска). Добавляем 30 мл диэтилового эфира, закрываем пробкой, помещаем в ультразвуковую баню на 15 минут при комнатной температуре. Затем фильтруем через бумажный фильтр во взвешенную ранее колбу вместимостью 250 мл, осадок промываем 10 мл диэтилового эфира, затем фильтруем в ту же колбу. Эфир упариваем досуха на водяной бане. После чего колбу взвешиваем, чтобы определить массу выделившегося жира. Делаем II второй опыт для сравнения [37,38,39,40,41].

Затем добавляем 10 мл хлористого метилена, 15 мл уксусной кислоты и 1 мл KI, колбу закрывают, содержимое перемешиваем в течение 1 минуты и оставляем на 10 минут в темном месте при комнатной температуре. Затем добавляем 75 мл

воды, тщательно перемешиваем и добавляем раствор крахмала 1-2 мл, до появления слабой однородной окраски фиолетово-синего цвета. Выделившийся йод титруем раствором тиосульфата натрия до появления молочно-белой окраски, проверяем устойчивость в течение 5 секунд [42,43,44,45,46,47].

Начальная стадия процесса окисления липидов вычисляется по формуле:

$$x = \frac{(V \times V_1) \times K \times 0.00127 \times 100}{m},$$

где V – объем 0,01 н раствора гипосульфита, израсходованный на титрование при проведении основного опыта с навеской жира, мл; V1 – объем 0,01 н раствора гипосульфита, израсходованный на титрование при проведении контрольного опыта (без жира), мл; m – масса навески испытуемого жира, г; K – коэффициент поправки к раствору гипосульфита для пересчета на 0,01 н раствор; 0,00127 – количество граммов йода, эквивалентное 1 мл 0,01 н раствора гипосульфита. m – навеска испытуемого жира, г.

Также рассчитываем % жира в исследуемой пробе и результаты.

Обсуждение результатов

Таблица 1– Значения перекисного числа и массы жира в рыбном сырье

Table 1 – Peroxide value and fat mass in fish raw materials

№п/п	Исследуемая рыба	Значение перекисного числа	Масса жира, %
1	Хек	0,059	0,12
2	Хек	0,32	0,04
3	Сельдь	16,35	8,06
4	Сельдь	19,80	10,53

Для замедления кинетики процессов порчи рыбы были применены 4 вида биоразлагаемых покрытий на основе поливинилового спирта и каррагина с добавлением антиокислителя токоферола и консервантов сорбата калия и аскорбата калия. Образцы покрытий приведены в табл. 2.

На рисунке 2 и 3 приведен внешний вид образца пленки под микроскопом, а также приготовленные образцы полимерных пленок.

Результаты по исследованию перекисного числа во времени на хеке и сельди с применением образцов покрытий и без них приведены ниже на рисунках 5, 6, 7.

В ходе исследования по определению перекисного числа, показано, что критическое значение перекисного числа без покрытия выявлено на 7 сутки в хеке, на 5 в сельди, наилучшими свойствами по улучшению данного показателя на обеих видах рыб обладает образец 4 пвс + каррагинан + токоферол, процессы перекисного окисления замедляются в 2 раза.

Таблица 2 – Исследуемые образцы биоразлагаемых покрытий

Table 2 – Examined samples of biodegradable coatings

№	Состав образцов биоразлагаемых покрытий	Содержание компонентов в покрытии, %
Образец 1	Поливиниловый спирт + каррагинан	ПВС от 1 до 10
		Каррагинан 0,35 до 10
		Вода 80-90
Образец 2	Поливиниловый спирт+ каррагинан + сорбат калия	ПВС от 1 до 10
		Каррагинан 0,35 до 10
		Сорбат калия от 0,5 до 6
Образец 3	Поливиниловый спирт+ каррагинан + аскорбат калия	ПВС от 1 до 10
		Каррагинан 0,35 до 10
		Аскорбат калия от 0,5 до 6
Образец 4	Поливиниловый спирт + каррагинан + токоферол	ПВС от 1 до 10
		Каррагинан 0,35 до 10
		Токоферол от 0,5 до 6
		Вода 80-90



Рис. 1– Внешний вид образцов биоразлагаемых покрытий на основе поливинилового спирта и каррагинана

Fig. 1- Appearance of samples of biodegradable coatings based on polyvinyl alcohol and carrageenan



Рис. 2 – Вид образцов биоразлагаемых покрытий под микроскопом (x100)

Fig. 2 – Microscopic view of biodegradable coating samples (x100)

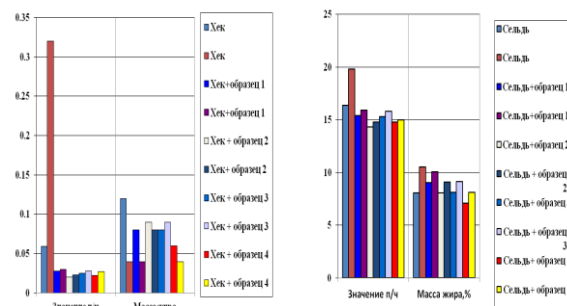


Рис. 3 – Значения перекисного числа на 0 сутки хранения

Fig. 3 – Peroxide value at 0 days of storage

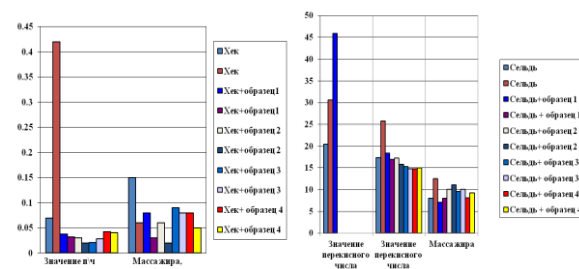


Рис. 4 – Значения перекисного числа на 9 сутки хранения

Fig. 4 – Peroxide value on the 9th day of storage

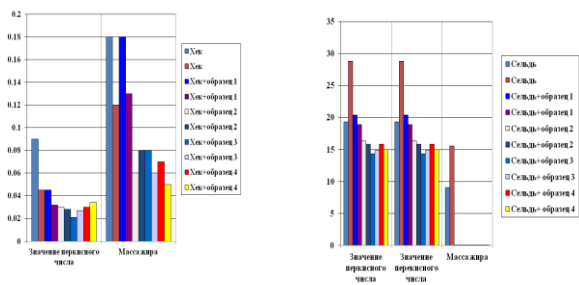


Рис. 5 – Значения перекисного числа на 21 сутки хранения

Fig. 5 – Peroxide value after 21 days of storage

По выше описанным методикам было исследовано влияние на перекисное число нанесенных на рыбу биоразлагаемых полимерных покрытий на основе поливинилового спирта и каррагинана с добавлением консервантов и антиокислителя-токоферола, разрешенных к применению в пищевой промышленности.

Выводы

В ходе проведенного исследования разработана новая методика пробоподготовки для определения токсичных продуктов перекисного окисления липидов в хеке и сельди. Получены данные перекисного и кислотного чисел, получены данные по процентному содержанию жира на рыбах различной жирности. Также проведено исследование на количественное содержание тяжелых металлов, а именно ртути, для получения данных о безопасности исследуемого сырья. Проведенное микробиологическое исследование позволит в дальнейшем подобрать безопасный

состав на основе природных и синтетических полимеров для увеличения сроков хранения рыбы и их показателей безопасности (или токсикологических параметров, так как наличие тяжелых металлов влияет на процессы перекисного окисления липидов в рыбе.

Литература

1. А. Чиркин, Е. Данченко, *Биологическая химия*. Litres, 2021. 433 с.
2. Л.И. Перова, Б.Н. Семёнов, А.Б. Одинцов, В. Т. Смирнов, *Методические указания по изучению химического состава и технологических свойств объектов промысла в экспедиционных условиях*. Калининград: АтлантНИРО, 1983. 76 с.
3. Б.Н. Семёнов, *Технология производства продуктов из водного сырья: метод. пособие к лаб. раб. по определению модифицированными способами перекисного числа для студ. вузов спец. 27.09–Технология рыбных продуктов*. ФГОУ ВПО «КГТУ», Калининград, 1992. 21 с.
4. О.Н. Анохина, В сб. *Проблемы и пути рациональной переработки сырья агропромышленного комплекса*. ФГОУ ВПО «КГТУ», Калининград, 2007. С. 46-55.
5. О. Н. Анохина, Б.Н. Семенов, Е.Т. Мартынова В сб. *Пути повышения качества и безопасности рыбных продуктов*. АтлантНИРО, Калининград, 2002. С. 69-81.
6. О.Н. Доровских, М. Зангала, Б.Н. Семенов, *Вестник международной академии холода*, СПб, 1999. С. 44-47.
7. О.Н. Анохина, Б.Н. Семенов, А.Б. Одинцов, В сб. *Проблемы пищевой инженерии и ресурсосбережения в современных условиях*. под ред. проф. АГ Сабурова, 2004.115 с.
8. Б.Н. Семенов, О.Н. Маркова, *Вестник международной академии холода*, СПб, 3, 1, 44-47(2003).
9. О.Н. Маркова, О.П. Чернега, Б.Н. Семёнов, *Вестник Мурманского государственного технического университета*, 6, 1, 53-57 (2003).
10. О.Н. Маркова, О.П. Чернега, О.Н. Анохина, Б.Н. Семенов, *Вестник международной академии холода*, 4, 1, 30-33 (2004).
11. О.Н. Маркова, О.П. Чернега, Б.Н. Семёнов, *Вестник Мурманского государственного технического университета*, 6, 1, 53-57 (2003).
12. О.Б. Полосьянц, Л.А. Алексанян, *Рус. мед. журн.*, 13, 11, 780-784 (2005).
13. А.И. Арчаков, *Микросомальное окисление*. Москва, Наука, 1975. 327 с.
14. В.В. Бекезин, О.М. Коваленко, Л.В. Козлова, И.С. Козлова, В.А. Милягин, С.Д. Леонов, Г.Н. Федоров, О.В. Пересецкая, *Конференция, посвященная 25-летию факультета повышения квалификации профессиональной переподготовки специалистов СГМА (Смоленск, Россия, 2009)*. Тезисы. Смоленск, 2009. С. 35-48.
15. А.Ш. Бышевский, О.А. Терсенов, *Биохимия для врача*. Екатеринбург, Уральский рабочий, 1994. 378 с.
16. Ю.А. Владимиров, *Соросовский образовательный журнал*, 6, 9, 2-9 (2000).
17. М.А. Даренская, Л.И. Колесникова, Т.П. Бардымова, В.А. Петрова, М.И. Долгих, С.В. Тюменцева, Л.В. Натяганова, *Acta Biomedica Scientifica*, 1, 119-122 (2006).
18. Н.К. Зенков, В.З. Ланкин, Е.Б. Меньщикова, *Окислительный стресс. Биохимические и патофизиологические аспекты*. Москва, МАИК "Наука/Интерпериодика", 2001. 343 с.
19. В.А. Щербак, *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*, 8, 63-65 (2016).
20. G. W. Burton, K. Ingold, *Science*, 224, 4649, 569-573 (1984) DOI: 10.1126/science.6710156.
21. B. Halliwell, JMC Gutteridge, *Lancet*, 323, 8391, 1396-1398 (1984) DOI: 10.1016/S0140-6736(84)91886-5.
22. L.I. Kolesnikova, I.M. Madaeva, N.V. Semenova, B.Y. Vlasov, L.A. Grebenkina, M.A. Darenskaya, M.I. Dolgikh, *Bulletin of Experimental Biology and Medicine*, 154, 6, 731-733 (2013) DOI: 10.1007/s10517-013-2041-4.
23. X.F. Wei, Q.G. Zhou, F.F. Hou, B.Y. Liu, M. Liang, *American Journal of Physiology-Renal Physiology*, 296, 2, 427-437. (2009) DOI: 10.1152/ajprenal.90536.2008.
24. L.L. Zhou, F.F. Hou, G.B. Wang, F. Yang, D. Xie, Y.P. Wang, J.W. Tian, *Kidney international*, 76, 11, 1148-1160 (2009) DOI: 10.1038/ki.2009.322.
25. V. Paschalis, A.A. Theodorou, A. Kyparos, K.Dipla, A. Zafeiridis, G. Panayiotou, M.G. Nikolaidis, *European journal of nutrition*, 55, 45-53 (2016) DOI: 10.1007/s00394-014-0821-x.
26. Ю.А. Владимиров, *Биохимия*, 69, 1, 5-7 (2004) EDN: OQWZDJ.
27. Ю.А. Владимиров, *Соросовский образовательный журнал*, 6, 12, 13-19 (2000) EDN: SKEESF.
28. В.В. Ляхович, В. А. Вавилин, Н.К. Зенков, Е.Б. Меньщикова, *Биохимия*, 71, 9, 1183-1198 (2006) EDN: HVAEEEX.
29. В.А. Костюк, А.И. Потапович, *Биорадикалы и биоантиоксиданты*. Минск, Издательский центр БГУ, 2004. 179 с.
30. Н.М. Титова, Т.Н. Замай, Т.Н. Субботина, А.А. Савченко, (2009). *Оценка структурно-функционального состояния клетки: метод. указания к практическим занятиям*. Красноярск, Информационно-полиграфический комплекс [ИПК] СФУ, 2009. 60 с.
31. А. Уайт, Ф. Хендлер, Э. Смит, Р. Хилл, И. Леман, *Основы биохимии: в 3 томах*. Москва, Мир, 1981. 2, 617 с.
32. А.М. Месова, *Вестник Казахского национального медицинского университета*, 4, 309-313 (2016).
33. Р.Г. Алборов, Е.В. Зернюк, Г.А. Ващенко, *Заметки ученого*, 8, 117-120 (2021) EDN: XIGIPP.
34. Y.P. Orlov, S.V. Sviridov, E.N. Kakulya, *Clinical nutrition and metabolism*, 2, 2, 66-79 (2021) DOI: 10.17816/clinutr88951.
35. Л.Н. Шишкина, М.В. Козлов, Л.И. Мазалецкая, А.Ю. Повх, В.О. Швыдкий, Н.И. Шелудченко, *Химическая физика*, 39, 6, 52-58 (2020) EDN: ODZEJL.
36. G. Minotti, S.D. Aust, *Journal of Biological Chemistry*, 262, 3, 1098-1104 (1987) DOI:10.1016/S0021-9258(19)75755-X.
37. S. K. Nelson, J. M.McCord, *Oxyradicals in Medical Biology*. Elsevier, 1998, P. 157-188.
38. M. Negri, P. Bellavite, C. Lauciello, P. Guzzo, M.Zatti, *Clinica chimica acta*, 199, 3, 305-310 (1991) DOI: 10.1016/0009-8981(91)90124-U.
39. H. Rauchova, M. Vokurkova, J. Koudelova, *Physiological Research*, 61, 1, 89-101 (2012) DOI: 10.33549/physiolres.932374.
40. G.A. Salvador, *Biofactors*, 36, 2, 103-110 (2010). DOI: 10.1002/biof.80.
41. N. Soh, *Analytical and bioanalytical chemistry*, 386, 532-543 (2006) DOI: 10.1007/s00216-006-0366-9.

42. C.M. Spickett, I. Wiswedel, W. Siems, K. Zarkovic, N. Zarkovic, *Free radical research*, **44**, 10, 1172-1202 (2010) DOI: 10.3109/10715762.2010.498476.
43. T.C. Squier, *Experimental gerontology*, **36**, 9, 1539-1550 (2001) DOI: 10.1016/S0531-5565(01)00139-5.
44. M.M. Tarpey, I. Fridovich, *Circulation research*, **89**, 3, 224-236 (2001) DOI: 10.1161/hh1501.094365.
45. Y. Wang, V. Hodgkinson, S. Zhu, G. Weisman, A., M.J. Petris, *Advances in nutrition*, **2**, 2, 129-137 (2011) DOI: 10.3945/an.110.000273.
46. B.P. Yu, *Physiological Reviews*, **75**, 1, 236-236 (1995) DOI: 10.1152/physrev.1995.75.1.236-r.
47. M. Dizdaroğlu, P. Jaruga, *Free radical research*, **46**, 4, 382-419 (2012) DOI:10.3109/10715762.2011.653969.

References

1. A. Chirkin, E. Danchenko, *Biological chemistry*. Litres, 2021. 433 p.
2. L.I. Perova, B.N. Semyonov, A.B. Odintsov, V.T. Smirnov, *Methodical instructions for the study of technological composition and technological properties of fishery objects in expeditionary conditions*. Kaliningrad: AtlantNIRO, 1983. 76 p.
3. B.N. Semenov, *Technology of production of products from aquatic raw materials: method. manual to lab. work. on determination by modified methods of peroxide number for students of universities speciality 27.09-Technology of fish products*. FGOU VPO 'KSTU', Kaliningrad, 1992. 21 p.
4. O.N. Anokhina, V sb. *Problems and ways of rational processing of raw materials of agroindustrial complex*. FGOU VPO 'KSTU', Kaliningrad, 2007. P. 46-55.
5. Anokhina O.N., Semyonov B.N., Martynova E.T. V sb. *Ways to improve the quality and safety of fish products*. AtlantNIRO, Kaliningrad, 2002. P. 69-81.
6. O.N. Dorovskikh, M. Zangala, B.N. Semenov, *Bulletin of the International Academy of Cold*, St. Petersburg, 1999. P. 44-47.
7. O.N. Anokhina, B.N. Semyonov, A.B. Odintsov, In V sb. *Problems of Food Engineering and Resource Saving in Modern Conditions*. ed. by Prof. AG Saburov, 2004.115 p.
8. B.N. Semenov, O.N. Markova, *Bulletin of the International Academy of Cold*, St. Petersburg, **3**, 1, 44-47(2003).
9. O.N. Markova, O.P. Chernega, B.N. Semenov, *Bulletin of Murmansk State Technical University*, **6**, 1, 53-57 (2003).
10. O.N. Markova, O.P. Chernega, O.N. Anokhina, B.N. Semyonov, *Bulletin of the International Academy of Cold*, **4**, 1, 30-33 (2004).
11. O.N. Markova, O.P. Chernega, B.N. Semenov, *Bulletin of Murmansk State Technical University*, **6**, 1, 53-57 (2003).
12. O.B. Polosyants, L.A. Aleksanyan, *Rus. med. zhurn*, **13**, 11, 780-784 (2005).
13. A.I. Archakov, *Microsomal oxidation*. Moscow, Nauka, 1975. 327 p.
14. V.V. Bekezin, O.M. Kovalenko, L.V. Kozlova, I.S. Kozlova, V.A. Milyagin, S.D. Leonov, G.N. Fedorov, O.V. Peresetskaya, *Conference dedicated to the 25th Anniversary of the Faculty of Advanced Training of Professional Retraining of Specialists of SGMA (Smolensk, Russia, 2009)*. Theses. Smolensk, 2009. P. 35-48.
15. A.Sh. Byshevsky, O.A. Tersenov, *Biochemistry for the doctor*. Ekaterinburg, Uralsky Rabochiy, 1994. 378 c.
16. Y.A. Vladimirov, *Soros Educational Journal*, **6**, 9, 2-9 (2000).
17. M.A. Darenskaya, L.I. Kolesnikova, T.P. Bardymova, V.A. Petrova, M.I. Dolgikh, S.V. Tyumentseva, L.V. Natyaganova, *Acta Biomedica Scientifica*, **1**, 119-122 (2006).
18. N.K. Zenkov, V.Z. Lankin, E.B. Menshchikova, *Oxidative stress. Biochemical and pathophysiological aspects*. Moscow, MAIC 'Nauka/Interperiodica', 2001. 343 p.
19. V.A. Scherbak, *International journal of applied and fundamental research*, **8**, 63-65 (2016).
20. G. W. Burton, K. Ingold, *Science*, **224**, 4649, 569-573 (1984) DOI: 10.1126/science.6710156.
21. B. Halliwell, J.M.C. Gutteridge, *Lancet*, **323**, 8391, 1396-1398 (1984) DOI: 10.1016/S0140-6736(84)91886-5.
22. L.I. Kolesnikova, I.M. Madaeva, N.V. Semenova, B.Y. Vlasov, L.A. Grebenkina, M.A. Darenskaya, M.I. Dolgikh, *Bulletin of Experimental Biology and Medicine*, **154**, 6, 731-733 (2013) DOI: 10.1007/s10517-013-2041-4.
23. X.F. Wei, Q.G. Zhou, F.F. Hou, B.Y. Liu, M. Liang, *American Journal of Physiology-Renal Physiology*, **296**, 2, 427-437. (2009) DOI: 10.1152/ajprenal.90536.2008.
24. L.L. Zhou, F.F. Hou, G.B. Wang, F. Yang, D. Xie, Y.P. Wang, J.W. Tian, *Kidney international*, **76**, 11, 1148-1160 (2009) DOI: 10.1038/ki.2009.322.
25. V. Paschalis, A.A. Theodorou, A. Kyparos, K. Dipla, A. Zafeiridis, G. Panayiotou, M.G. Nikolaidis, *European journal of nutrition*, **55**, 45-53 (2016) DOI: 10.1007/s00394-014-0821-x.
26. Y.A. Vladimirov, *Biochemistry*, **69**, 1, 5-7 (2004) EDN: OQWZDJ.
27. Y.A. Vladimirov, *Soros Educational Journal*, **6**, 12, 13-19 (2000) EDN: SKEESF.
28. V.V. Lyakhovich, V. A. Vavilin, N. K. Zenkov, E. B. Menshchikova, *Biochemistry*, **71**, 9, 1183-1198 (2006) EDN: HVAEEEX.
29. V.A. Kostyuk, A.I. Potapovich, *Bioradicals and bioantioxidants*. Minsk, BSU Publishing Centre, 2004. 179 p.
30. N.M. Titova, T.N. Zamai, T.N. Subbotina, A.A. Savchenko, (2009). *Estimation of the structural and functional state of the cell: methodical instructions for practical classes*. Krasnoyarsk, Information-polygraphic complex [IPK] SFU, 2009. 60 p.
31. A. White, F. Hendler, E. Smith, R. Hill, I. Lehman, *Fundamentals of Biochemistry: in 3 volumes*. Moscow, Mir, 1981. **2**, 617 p.
32. A.M. Mesova, *Bulletin of the Kazakh National Medical University*, **4**, 309-313 (2016).
33. R.G. Alborov, E.V. Zemyuk, G.A. Vashchenko, *Notes of a Scientist*, **8**, 117-120 (2021) EDN: XIGIPP.
34. Y.P. Orlov, S.V. Sviridov, E.N. Kakulya, *Clinical nutrition and metabolism*, **2**, 2, 66-79 (2021) DOI:10.17816/clinutr88951.
35. L.N. Shishkina, M.V. Kozlov, L.I. Mazaletskaya, A.Yu. Povkh, V.O. Shvydkiy, N.I. Sheludchenko, *Chemical Physics*, **39**, 6, 52-58 (2020) EDN: ODZEJI.
36. G. Minotti, S.D. Aust, *Journal of Biological Chemistry*, **262**, 3, 1098-1104 (1987) DOI:10.1016/S0021-9258(19)75755-X.
37. S. K. Nelson, J. M. McCord, *Oxyradicals in Medical Biology*. Elsevier, 1998, P. 157-188.
38. M. Negri, P. Bellavite, C. Lauciello, P. Guzzo, M. Zatti, *Clinica chimica acta*, **199**, 3, 305-310 (1991) DOI: 10.1016/0009-8981(91)90124-U.
39. H. Rauchova, M. Vokurkova, J. Koudelova, *Physiological Research*, **61**, 1, 89-101 (2012) DOI: 10.33549/physiolres.932374.
40. G.A. Salvador, *Biofactors*, **36**, 2, 103-110 (2010). DOI: 10.1002/biof.80.
41. N. Soh, *Analytical and bioanalytical chemistry*, **386**, 532-543 (2006) DOI: 10.1007/s00216-006-0366-9.

42. C.M. Spickett, I. Wiswedel, W. Siems, K. Zarkovic, N. Zarkovic, *Free radical research*, **44**, 10, 1172-1202 (2010) DOI: 10.3109/10715762.2010.498476.
43. T.C. Squier, *Experimental gerontology*, **36**, 9, 1539-1550 (2001) DOI: 10.1016/S0531-5565(01)00139-5.
44. M.M. Tarpey, I. Fridovich, *Circulation research*, **89**, 3, 224-236 (2001) DOI: 10.1161/hh1501.094365.
45. Y. Wang, V. Hodgkinson, S. Zhu, G. Weisman, A., M.J. Petris, *Advances in nutrition*, 2, 2, 129-137 (2011) DOI: 10.3945/an.110.000273.
46. B.P. Yu, *Physiological Reviews*, **75**, 1, 236-236 (1995) DOI: 10.1152/physrev.1995.75.1.236-r.
47. M. Dizdaroglu, P. Jaruga, *Free radical research*, **46**, 4, 382-419 (2012) DOI:10.3109/10715762.2011.653969.

© **А. В. Наумова** – аспирант, Университет ИТМО, инженер-химик лаборатории Токсикологической химии органических соединений (ТХОС), НКЦТ им.С.Н.Голикова, Санкт-Петербург, Россия, 89818773842@mail.ru; **М. А. Данилюк** – аспирант, Университет ИТМО, madaniliuk@itmo.ru; **Н. В. Луговкина** – научный сотрудник лаборатории ТХОС, НКЦТ им.С.Н.Голикова; **А. Н. Яркола** – к.т.н., преподаватель 15-й кафедры Военно-космической академии имени А.Ф. Можайского, Санкт-Петербург, Россия, shokoladnitsa@list.ru; **А. Л. Ишевский** – д-р техн. наук, профессор, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия, ishev.53@mail.ru; **Е. В. Островидова** – младший научный сотрудник лаборатории Испытательная лаборатория Аналитической Экоотоксикологии, НКЦТ им. С.Н.Голикова, Санкт-Петербург, Россия, yekaterina.ostrov@yandex.ru.

© **A. V. Naumova** – PhD-student, ITMO University, Chemical Engineer, Laboratory of Toxicological Chemistry of Organic Compounds (TCOC), S.N. Golikov Federal State Budgetary Research Center, St. Petersburg, Russia, 89818773842@mail.ru; **N. V. Lugovkina** – Researcher at the TCOC Laboratory of the S.N.Golikov Federal State Budgetary Scientific Research Center; **A. N. Iakkola** – PhD (Technical Sci.), Teacher of the 15th department of the A.F. Mozhaysky of the Military Space Academy, St. Petersburg, Russia, shokoladnitsa@list.ru; **M. A. Danilyuk** – PhD-student, ITMO University, madaniliuk@itmo.ru; **A. L. Ishevsky** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor, ITMO University, St. Petersburg, Russia, ishev.53@mail.ru; **E. V. Ostrovidova** – Junior Researcher of the Testing Laboratory of Analytical Ecotoxicology, S.N. Golikov Federal State Budgetary Research Center, yekaterina.ostrov@yandex.ru.