ТРУД
ВНИ

том CXX

т. 139

ТЕХНОЛОГИЯ РЫБНЫХ ПРОДУКТОВ

ALL-UNION RESEARCH INSTITUTE
OF MARINE FISHERIES AND OCEANOGRAPHY
(VNIRO)

PROCEEDINGS VOLUME 139

TECHNOLOGY OF FISHERY PRODUCTS

MOSCOW, 1979

639
Т7

ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МОРСКОГО РЫБНОГО ХОЗЯЙСТВА И ОКЕАНОГРАФИИ ВНИРО

ТРУДЫ ТОМ CXXXIX

ТЕХНОЛОГИЯ РЫБНЫХ ПРОДУКТОВ

ВНИРО
№ 50329
Библиотека

МОСКВА, 1979

УДК 664.951

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

В. П. БЫКОВ (ответственный редактор),
Л. Р. КОПЫЛЕНКО, Ф. М. РЖАВСКАЯ, Н. И. РЕХИНА,

EDITORIAL BOARD:

V. P. BYKOV (Editor — in Chief),
L. R. KOPYLENKO, F. M. RZHAVSKAYA, N. I. REKHINA

© ОНТИ, ВНИРО, 1979 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Предисловие 5
Быков В. П., Еремеева М. Н., Смирнова Г. А., Сергеева Т. В. А. В. Славин. Химический состав большеголова антлантического . . . 7
Скачков В. П., Вородимова А. А. Особенности обработки некоторых мелких черноморских рыб при производстве пищевой продукции . . . 11
Омаров А. М., Ржавская Ф. М. Влияние температуры хранения на состав тканевых липидов мороженого каспийского осетра 19
Ржавская Ф. М., Омаров А. М. Изменение тканевых липидов мороженого каспийского осетра и способы их стабилизации 24
Павельева Л. Г., Булатникова Л. И., Гусева Е. К., Гончаров В. Н., Зумеров Р. А., Сентюрова Л. Г. Гистологические изменения мышечной ткани мороженой севрюги при производстве балычной продукции 31
Курко В. И., Ионас Г. П., Клунова С. М. Исследование состава свободных аминокислот в скумбрии в зависимости от способа копчения . . 38
Курко В. И., Гущина Т. И. Лабораторное устройство, моделирующее генерацию коптильного дыма и процесс копчения рыбы 44
Гончаров А. М., Курко В. И. Экспериментальная установка для бездымного копчения 48
Дутова Е. Н., Гофтарш М. М., Кардашев А. В. Эффективность радуризации в зависимости от степени свежести и способа облучения рыбы . 53
Дутова Е. Н., Гофтарш М. М., Кардашев А. В. Исследование возможности хранения облученных пресервов при положительных температурах 58
Кардашев А. В., Копыленко Л. Р., Головкова Г. Н., Полонская М. Н., Райтман Г. А. Определение относительной питательной ценности белков радуризованной рыбы микробиологическим методом . . 63
Головкова Г. Н. О содержании витаминов группы В в радуризованной рыбе 66
Мрочков К. А., Ковров Г. В., Пермякова О. Н., Шепелева Г. С. Состав азотистых веществ туши антарктического кашалота и их рациональное использование 69
Попов Н. И., Мрочков К. А. Исследование процесса ферментативного гидролиза мяса кашалота с целью получения пищевой смеси аминокислот 77
Исаев В. А., Бохан В. Н. Гигроскопические свойства гранулированной рыбной кормовой муки 88
Ржавская Ф. М., Меняева Т. М., Скупова И. П., Головченко В. Н., Заметалина Л. Г. Использование антиокислителей для стабилизации ветеринарного жира 93
Рехина Н. И., Воронова Ю. Г., Медведева Е. И., Бойко Л. И., Качан Т. А. Об использовании формалина для обработки водорослей 100
Головин А. Н., Кириченко С. Г. Колориметрический метод определения содержания олова в рыбе и рыбных продуктах 106
Рефераты 108

CONTENTS

Page

Preface 5

Bykov V. P., Eremeeva M. N., Sergeeva T. V., Smirnova G. A., Slavin A. V. The chemical composition of Hoplastethus atlanticus . . 7

Skachkov V. P., Vorodimova A. A. Processing of some small-sized species of fish from the Black Sea for human consumption 11

Omarov A. M., Rzhavskaya F. M. Influence of storage temperatures on the composition of lipids in the tissues of frozen Caspian sturgeon . . 19

Rzhavskaya F. M., Omarov A. M. Changes in the tissue lipids of frozen Caspian sturgeon and methods of their stabilization 24

Pavelyeva L. G., Bulatnikova L. I., Guseva E. K., Goncharov V. N., Zumerov R. A., Sentyurova L. G. Histological changes in the muscle tissue of frozen stellate sturgeon in the cure-smoking process . 31

Kurko V. I. Ionas G. P., Klunova S. M., Investigation of the content of free amino acids in cold-smoked mackerel with regard to smoking methods 38

Kurko V. I. Gushchina T. I., A pilot unit modelling generation of smoke and fish-smoking process 44

Goncharov A. M., Kurko V. I. A pilot fish-smoking unit 48

Dutova E. N., Goftarsh M. M., Kardashev A. V. Effect of radurization in relation to the extent of freshness of fish and method of irradiation. 53

Dutova E. N., Goftarsh M. M., Kardashev A. V. Investigations of storage life of irradiated preserves at positive temperatures 58

Kardashev A. V., Kopylenko L. R., Golovkova G. N., Polonskaya M. N., Vaitman G. A. Microbiological determination of relative nutrient values of proteins in radurized fish 63

Golovkova G. N. The content of vitamins of B group in radurized fish . 66

Mrochkov K. A., Kovrov G. V., Permyakova O. N., Shepeleva G. S. The composition of nitrogen substances in the carcasses of Antarctic sperm whales and their utilization 69

Popov N. I., Mrochkov K. A. Investigations of enzymatic hydrolysis of proteins from the flesh of sperm whales aimed at producing edible amino acid mixtures 77

Isaev V. A., Bokhan V. N. Hygroscopic properties of granular fish meal 88

Rzhavskaya F. M., Menyaeva T. M., Skupova I. P., Golovchenko V. N., Zametalina L. G. The use of antioxidants for stabilization of veterinary oil 93

Rekhina N. I., Voronova Yu. G., Medvedeva E. I., Boiko L. I., Kachan T. A. The treatment of Algae with formalin 100

Golovin A. N., Kirichenko S. G. The application of colorimetric method to determination of the lead content in fish and fish products . . . 106

Abstracts 108

ПРЕДИСЛОВИЕ

В предлагаемом вниманию сборнике трудов, подготовленном сотрудниками технологического отдела ВНИРО, освещаются результаты исследований, посвященных различным вопросам обработки рыбы, морских млекопитающих и водорослей.

В статье В. П. Быкова и других авторов приведен химический состав большеголова атлантического, из которой следует, что одной из важных его особенностей является повышенное содержание восков в липидах мышц и других частей тела.

Изучению массовых промысловых маломерных рыб Черного моря — хамсе и шпроту — посвящается статья Р. П. Скачкова и А. А. Вородимовой (АзчерНИРО), в которой приведен химический состав рыб и его изменение в зависимости от периодов лова, особенностей этих видов рыб как сырья для обработки и даются рекомендации по их переработке.

Вопросам изменения липидов осетра при холодильном хранении, влияния температуры на состав тканевых липидов каспийского осетра, а также способам стабилизации тканевых липидов посвящены статьи Ф. М. Ржавской и А. Н. Омарова. Сведения, содержащиеся в статьях, представляют научный и изыскательский интерес, так как, несмотря на то что этот объект промысла является традиционным и давно освоенным, данные о составе липидов осетра и их изменении при холодильном хранении крайне ограничены.

В статьях д-ра техн. наук В. И. Курко с сотрудниками проводятся исследования аминокислотного состава рыбы, копченной разными способами, и описание оригинального лабораторного устройства, моделирующего процесс копчения, а также экспериментальной коптильной установки, предназначенной для исследования и разработки оптимальных режимов горячего копчения с применением препаратов в диспергированном виде.

Вопросам эффективности радуризации в зависимости от степени свежести и способа облучения рыбы, а также изучению возможностей хранения облученных пресервов при положительных температурах посвящены статьи Е. Н. Дутовой, М. М. Гофтарш (Гипрорыбфлот), А. В. Кардашева; данные о содержании витаминов группы В в радуризованной рыбе приводятся в статье Г. Н. Головковой.

К. А. Мрочков с сотрудниками и аспирант Н. И. Попов в своих статьях приводят данные о химическом составе антарктического кашалота и их рациональном использовании, а также результаты оригинальных исследований ферментативного гидролиза мяса кашалота с целью получения пищевой смеси аминокислот, на основе которых предложена технология производства высокопитательной смеси аминокислот и низших пептидов.

В статье аспиранта ВНИРО Б. А. Исаева приведены результаты исследования гигроскопических свойств гранулированной рыбной кормовой муки по сравнению с расчетной. Показаны преимущества хранения гранулированной муки (при относительной влажности воздуха не выше 75%).

Исследованию антиокислителей (бутилокситолуола, дилудина и сантохина) для стабилизации ветеринарного жира посвящена статья Ф. М. Ржавской с сотрудниками. Установлена эффективность и целесообразность использования антиокислителей для торможения окисления жира и стабилизации витамина А. Выявлена более высокая эффективность БОТ по сравнению с дилудином и сантохином.

Статья Н. И. Рехиной с сотрудниками содержит результаты работ по использованию формалина для обработки водорослей с целью уменьшения перехода азотсодержащих веществ в экстракт при получении агароида.

PREFACE

The volume deals with various aspects of the processing of fish, marine mammals and algae.

The chemical composition of anchovy and sprat from the Black Sea and Hoplastethus atlanticus is investigated. Changes in lipids of Caspian sturgeon during the storage, influence of storage temperatures on the composition of tissue lipids are ascertained and some ways of stabilization of lipids are suggested.

A pilot unit modelling the smoking process and pilot smoking chamber designed to find optimum regimes for hot smoking with application of dispersed preparations are described. The results of the investigations of the amino acid composition of fish smoked by different methods are discussed.

The efficiency of radurization of fish with regard to the extent of freshness and method of irradiation of fish as well as possibilities of storing irradiated preserves at positive temperatures are investigated. The content of vitamin B in radurized fish is determined.

The results of investigations of enzymatic hydrolysis of sperm whale meat aimed at obtaining a food mixture of amino acids are presented. A technological layout is suggested for production of a nutrient mixture of amino acids and low peptides. Data on the chemical composition of Antarctic sperm whales are given.

The investigation of hygroscopic properties of granular fish meal provides an evidence that fish meal should be stored in a granular form and the relative humidity of air should not exceed 75%.

The investigation of antioxidants (BHT, Diludin and Santoquin) for stabilization of veterinary oil indicate that they are effective for retarding oxidation of oil and stabilizing vitamin A.

The use of formalin for treatment of algae aimed at snme reduction in the content of nitrogen compounds in the extract in the production of agaroid is investigated.

Том 139 | Труды Всесоюзного научно-исследовательского института морского рыбного хозяйства и океанографии (ВНИРО) | 1979

УДК 664.951.014:543

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ БОЛЬШЕГОЛОВА АТЛАНТИЧЕСКОГО

В. П. Быков, М. Н. Еремеева, Т. В. Сергеева, А. В. Славин, Г. А. Смирнова

Большеголовы, относящиеся к семейству трахихтовых (Trachichthuidae) распространены во всех теплых районах Мирового океана. Уловы наблюдались в Центральной и Юго-Восточной Атлантике. Скопления большеголова атлантического (Hoplastethus atlanticus) были обнаружены и в Тихом океане.

При использовании этого вида рыбы в пищу столкнулись с явлением «касторового эффекта».

В декабре 1977 г. образцы большеголова были исследованы во ВНИРО.

Большеголов атлантический — рыба высокотелая с большой головой, на которой хорошо развита система слизевых каналов на костях черепа. Чешуя грубая, плотная. Окраска красновато-оранжевая, мясо нежное, белое. Размеры рыбы колеблются от 22 до 48 *см*. Размерно-массовый состав большеголова представлен в табл. 1. Средняя длина тела рыбы равнялась 40,7 *см* при средней массе 962 *г*.

Из приведенных данных видно, что голова рыбы составляет примерно одну треть от масса тела рыбы — в среднем 35,6%. Выход мяса у некоторых экземпляров достигает 50%, в среднем 46,5%.

Таблица 1

Показатели	Образцы					Среднее
	1	2	3	4	5	
Длина, см	38,5	43,5	39,0	42,5	40,0	40,7
Масса, *г*	972	1244	854	922	826	962
Соотношение частей тела, %						
Голова	37,4	33,2	32,7	40,1	34,6	35,6
Мясо	45,2	50,9	48,2	40,7	47,9	46,5
Кожа	2,4	2,5	3,7	3,6	2,9	3,0
Плавники	2,4	2,4	1,8	1,9	2,4	2,1
Кости	3,9	3,6	5,1	5,6	7,0	5,0
Внутренности	7,4	6,2	6,7	6,2	4,8	6,2
Гонады (икра)	—	1,6	—	—	—	—

Для исследования химического состава рыбы среднюю пробу составляли из нескольких рыб, разделенных вдоль хребта на две равные половины, а для исследований брали от каждой рыбы одну половинку. Мясо рыбы без кожи и костей измельчали в охлажденной мясорубке, затем в гомогенизаторе. Исследовали содержание: влаги, общего азота по Кьельдалю, общее содержание липидов по Фолчу, свободных липидов по Сокслету, минеральных веществ (сырая зола) —

озолением в муфельной печи. Кроме общего химического состава, определяли содержание небелкового азота, белковые фракции по их растворимости (по Кингу) и по молекулярному весу методом тонкослойной хроматографии на геле сефадекса Г-200 «суперфайн». Кроме общего содержания липидов, определяли их групповой состав методом тонкослойной хроматографии.

По содержанию белковых веществ и липидов большеголов атлантический может быть отнесен к белковым жирным рыбам (табл. 2).

Таблица 2

Вещества	Содержание, %			
	мясо	голова	внутренности	кожа
Влага	77,3	60,6	61,9	33,7
Белковые вещества	14,9	13,6	8,6	23,8
Липиды				
сумма	10,7	40,0	28,8	39,0
свободные по Сокслету	7,1	22,1	28,5	37,9
Зола	1,1	3,9	1,0	2,4

Максимальное содержание белковых веществ в мясе большеголова достигает 15%, в коже — 23,8, что свидетельствует о высоком содержании коллагена и возможности переработки кожи для технических целей. В голове, внутренностях и коже отмечено высокое содержание липидов. Поэтому эти отходы при обработке рыбы могут быть использованы для получения жира.

В образцах мороженой рыбы обнаружено значительное содержание небелкового азота — до 7% от суммы всех азотистых веществ, содержащихся в мясе.

При исследовании фракционного состава белков по их растворимости в буферных растворах с различной pH и ионной силой в мясе большеголова отмечено относительно высокое содержание растворимых белков (саркоплазматических и миофибриллярных), несмотря на длительную транспортировку рыбы и продолжительный срок хранения (6 мес.).

Фракционный состав белков мяса большеголова

Азот	
общий	2,4
белковый	2,3
небелковый	0,2
Белки	
саркоплазматические	22,5
миофибриллярные	15,0
денатурированные	62,4

При исследовании растворимых белков по их молекулярному весу с использованием метода тонкослойной хроматографии на геле сефадексе удалось обнаружить в составе саркоплазматической фракции мышечной ткани большеголова семь белков, при этом в составе миогеновой группы белков найден миоген А, миоген В и, по-видимому, плохо разделившиеся белки ферментативной природы — миоальбумин, миоглобин (рис. 1).

В составе миофибриллярной фракции найдено пять белков: с наибольшим молекулярным весом — актомиозиновый комплекс, затем миозин, Ф-актин, Г-актин и тропомиозин.

Однако в составе белков большеголова атлантического обнаружен токсин нейрогенного действия, по своим свойствам напоминающий токсин ядовитых моллюсков (макулотоксин) По данным лаборатории биологически активных веществ гидробионтов, токсин хорошо растворим в воде и относительно легко может быть отмыт из тканей водой.

Липидный комплекс большеголова атлантического специфичен (рис. 2).

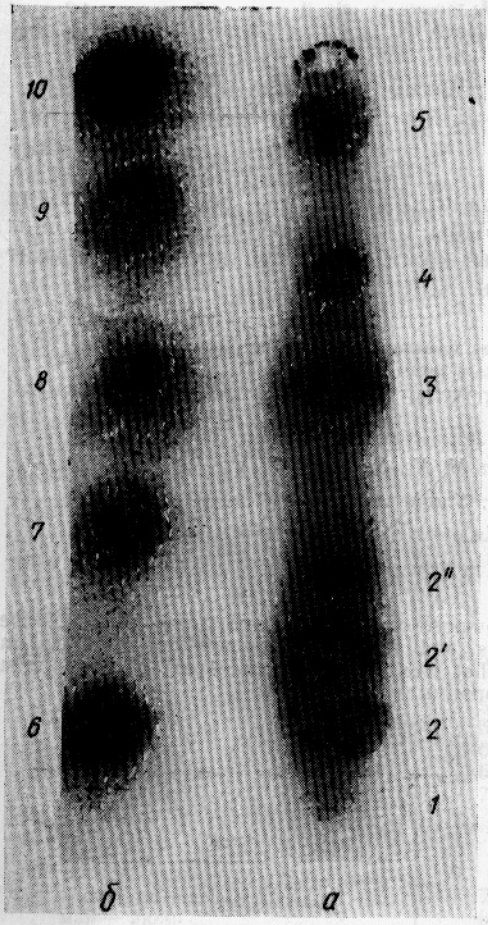


Рис. 1

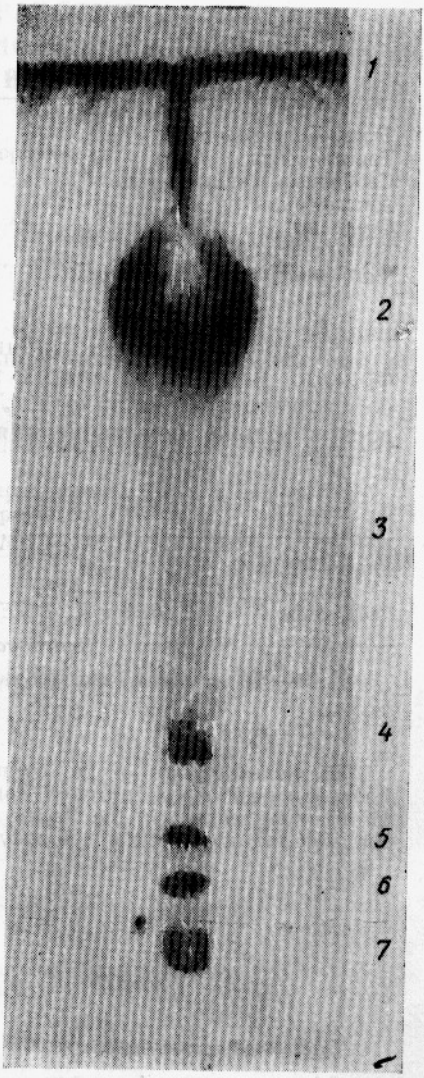


Рис. 2

Рис. 1. Хроматограмма мышечных белков большеголова атлантического в тонком слое геля сефадекса Г-200 «суперфайн»:
а — саркоплазматические белки: *1* — глобулин X; *2*, 2^{I}, 2^{II} — белки миогеновой группы; *3* — миоальбумин, *4* — миоглобин, *5* — низкомолекулярный белок; *б* — миофибриллярные белки; *6* — актомиозин, *7* — миозин, *8* — Ф-актин, *9* — Г-актин, *10* — тропомиозин.

Рис. 2. Хроматограмма липидов мышц большеголова атлантического в тонком слое силикагеля:
1 — углеводороды; *2* — воска; *3* — триглициридыы; *4* — СЖК; *5* — стерины; *6* — моноглицериды; *7* — фосфолипиды + гликолипиды.

На хроматограмме отчетливо видны семь групп липидов: углеводороды, воска, триглицериды, свободные жирные кислоты, стерины, моноглицериды и фосфолипиды.

При количественном определении этих фракций по Скипскому в тонком слое силикагеля было выявлено, что в группе липидов мяса рыбы преобладают воска (табл. 3), тогда как у большинства океанических рыб — триглицериды (60—70%).

Таблица 3

Липиды	Содержание, %			
	мышцы	голова	внутренности	кожа
Воска + углеводороды	73,0	87,6	87,3	84,5
Триглицериды	4,5	6,9	4,9	4,3
Свободные жирные кислоты	5,7	2,2	1,3	3,4
Диглицериды	1,9	—	5,2	—
Стерины	5,0	1,6	0,3	2,5
Моноглицериды	1,25	—	0,4	1,6
Фосфолипиды + гликолипиды	8,2	1,7	0,6	3,5

Из представленных данных можно видеть, что воска — основная фракция и в других частях тела рыбы. Липиды головы очень сходны со спермацетом кашалота. Липиды кожи и внутренностей содержат восков больше, чем мышечная ткань.

THE CHEMICAL COMPOSITION OF *Hoplastethus atlanticus*

Bykov V. P., Eremeeva M. N., Sergeeva T. V.
Smirnova G. A., Slavin A. V.

Summary

The investigations of the chemical composition of flesh and some parts, of the body, composition of nitrogen compounds and fractional composition of lipids in H. atlanticus caught in the Pacific show that wax is the principle part of lipids from the flesh and other parts of the body and constitutes 73.0—87.6%.

Том 139 | Труды Всесоюзного научно-исследовательского института морского рыбного хозяйства и океанографии (ВНИРО) | 1979

УДК 664.951.014:543.664.951.22

ОСОБЕННОСТИ ОБРАБОТКИ НЕКОТОРЫХ МЕЛКИХ ЧЕРНОМОРСКИХ РЫБ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ

В. П. Скачков, А. А. Вородимова
АзчерНИРО

Массовые промысловые мелкие рыбы Черного моря, используемые для производства пищевой продукции,— хамса и шпрот (черноморская килька).

Химический состав хамсы и шпрота зависит от времени вылова, а у хамсы — еще и от размера; наибольшие колебания отмечаются в содержании жира и влаги (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость химического состава (в %) черноморской хамсы и шпрота от времени вылова и размера

Время вылова	Влага	Жир	Белок	Минеральные вещества
	Хамса черноморская (размером 80—100 мм)			
1974 г., декабрь	—	12,6	—	—
1975 г.				
январь	—	11,5	—	—
февраль — март	—	10,5	—	—
1977 г., декабрь	66,4	14,9	15,9	2,4
1978 г.				
январь *	67,8	12,6	16,9	2,6
	65,3	15,4	16,6	2,5
	68,6	11,7	17,0	2,7
февраль	69,8	10,0	17,0	2,7
март	71,3	8,0	17,3	2,7
	Шпрот			
1974 г.				
апрель	75,7	6,5	15,1	2,7
май — июнь	69,2	13,7	14,6	2,5
июль	64,7	19,7	13,4	1,8
август	68,0	15,4	14,2	2,1
1975 г.				
июнь	—	11,4	—	—
август	—	11,2	—	—
сентябрь	—	11,0	—	—

* Первая строка — размер до 80 *мм*, вторая — 80—100 *мм*, третья — 100 *мм* и выше.

Из данных табл. 1 видно, что наиболее жирная хамса вылавливается в декабре — январе, причем самая жирная — размером от 80 до 100 *мм*, а шпрот — в июле — августе. Колебания жирности хамсы и шпрота по годам обусловливаются различным состоянием кормовой базы. Размерный состав шпрота и черноморской хамсы в путины 1975—1978 гг. приведены в табл. 2.

Таблица 2

Частота встречаемости (в %) рыб различной длины

Длина *мм*	1975 г.					
	IV	V—VI	VII	VIII	IX	
Шпрот						
до 70	8	—	—	—	6	
70—80	69	38	9	13	26	
<80	23	62	91	87	68	
	1975 г.	1976 г.		1977 г.		1978 г.
	XI—XII	I—III	XI—XII	I—III	XI—XII	I—II
Черноморская хамса						
до 90	66,9	53,1	97,7	63,2	60,9	50,5
<90	33,1	46,9	6,3	36,8	39,1	49,5

При хорошем состоянии кормовой базы размеры сеголетков черноморской хамсы могут достигать 90 *мм*, а шпрота — до 80 *мм*. Таким образом, стадо хамсы в основном пополняется сеголетками, а шпрота — рыбами старших поколений. Хамса и, особенно, шпрот отличаются от других рыб высокой ферментативной активностью, внутренностей и мяса, которая также зависит от периода лова (табл. 3).

Таблица 3

Содержание свободного тирозина мяса мороженых хамсы и шпрота и их органолептические показатели после дефростации

Время вылова	Тирозин, *мг* %	Органолептические показатели после дефростации
		Хамса черноморская
Декабрь	106	Мясо нежное, при легком нажиме брюшко лопается
Февраль	87	Мясо плотное, имеет некоторую упругость
Март	122,4	Мясо нежное, при легком нажиме брюшко лопается
Апрель	164	То же
		Шпрот
Май — июнь	195,5—185,3	Мясо нежное, при легком нажиме брюшко лопается
Август	145,0	»
Сентябрь	94,0	Мясо плотное, более упругое

* О ферментативной активности мяса рыбы авторы судили по степени расщепления белка, которую оценивали по содержанию свободного тирозина. (Прим. ред.).

Из табл. 3 хорошо видна зависимость между органолептическими показателями дефростированной рыбы и содержанием свободного тирозина в мясе. Можно выделить следующие технохимические и биологические особенности хамсы и шпрота;

содержание жира сильно колеблется в зависимости от периода лова;

стадо хамсы ежегодно пополняется, в основном, сеголетками;

ферментативная активность мяса хамсы и шпрота в периоды промысловых скоплений (в путину) высока;

промысловые скопления шпрот образует в самые жаркие месяцы года.

Эти особенности важны при обработке и при транспортировке этих рыб до обрабатывающих предприятий. Так, хамса, несмотря на то что ее промышляют зимой при температуре воды около 10°С и окружающего воздуха до 15°С, выдерживает хранение в трюме до 4 *ч*, если в трюм загружено не более 25 *т* рыбы. При этом получается 10—15% лопанца. Увеличение количества хамсы повышает процент лопанца до 30 и более.

Еще труднее сохранить в хорошем состоянии шпрот. Обрабатывать его необходимо в течение часа, по истечении большего времени сначала появляется краснощечка, затем краснеет вся голова и рыба портится.

Для сохранения рыбу до обработки рекомендуется охлаждать или обрабатывать на судах на месте вылова. Но даже при этом следует избегать операций, при которых они могут подвергаться действию механических нагрузок (перевалка соленого полуфабриката при дополнительной обработке, посол шпрота в бочках, копчение в роторных печах, подпрессовка форм при замораживании и т. п.). Так, например, при замораживании шпрота брикетами массой 10 *кг* даже небольшое нажатие крышек морозильных форм после дефростации дает около 25% мятой, расползшейся массы, а у остального шпрота лопается брюшко; при уменьшении массы брикета до 9 *кг* количество лопанца уменьшается, а при замораживании шпрота брикетами по 8 *кг* (без подпрессовки) брюшко лопается у единичных экземпляров.

Высокая ферментативная активность мяса рыбы влияет также и на сроки хранения соленой продукции, приготовленной из нее. Поэтому испытана возможность приготовления пресервов из разного по содержанию жира и ферментативной активности сырья. Технохимические показатели рыбы-сырца приведены в табл. 4.

Таблица 4

Технохимические показатели рыбы-сырца для приготовления пресервов

Время вылова	Содержание жира, %	Буферность, *град*	Тирозин, *мг*/%	Азот летучих оснований, *мг*/%			Тиобарбитуровое число (величина оптической плотности)
				Общее количество	В том числе NH_3	В том числе ТМА	
			Черноморская хамса				
Декабрь	10,78	72	106,0	35,2	27,1	8,1	1,380
Апрель	3,85	92	164,0	32,3	26,6	5,7	0,480
			Шпрот				
Июнь	11,48	100	185,3	31,2	23,4	7,8	0,788

Пресервы, приготовленные в металлических банках из неразделанной рыбы по производственной рецептуре № 11 (Сб. технол, инстр., 1967) хранили при температуре минус 2÷6°С.

Для суждения о сроках созревания и возможной длительности хранения продукции определяли буферность (Левиева, 1956), содержание тирозина и азота летучих оснований, в том числе аммиака и триметиламина. Влагу, жир, белок и золу определяли по стандартным методикам (Сб. госуд. станд., 1967), а тиобарбутировое число — по методике, модернизированной АзчерНИРО (Христоферзен, 1964).

Таблица 5

Изменение химических показателей пресервов в процессе хранения

Срок хранения, сутки	Буферность, *град.*	Тирозин, *мг %*	Азот летучих оснований, *мг/%*			Тиобарбитуровое число (величина оптической плотности)	Состояние пресервов
			Общее количество	В том числе			
				NH_3	ТМА		
			Из хамсы				
			Зимнего улова				
30	80,0	125,0	—	—	—	—	Несозревшие
66	97,0	176,0	39,48	30,52	8,96	0,970	Созревшие
90	122,0	214,0	47,88	36,40	11,48	—	»
120	157,0	264,6	—	—	—	0,591	»
150	—	308,6	58,04	44,02	13,02	0,702	»
180	235,0	349,2	63,42	49,70	13,72	0,542	Перезревшие
214	213,0	327,8	66,70	53,90	12,80	0,422	»
242	163,0	230,6	68,67	58,10	10,57	0,743	»
			Весеннего улова				
15	140,0	178,8	—	—	—	—	Несозревшие
30	182,0	206,5	—	—	—	—	Созревшие
55	209,0	263,7	51,38	40,60	10,78	0,591	»
110	250,0	357,4	72,52	54,04	18,48	0,118	Перезревшие
170	285,0	414,9	88,70	71,30	17,40	0,206	»
190	296,0	390,5	90,55	75,46	15,09	—	Белковая порча
			Из шпрота				
15	120,0	221,4	45,92	33,74	12,18	0,248	Созревшие
40	—	290,0	—	—	—	—	»
50	196,0	315,9	57,12	44,10	13,02	0,320	Перезревшие
75	235,6	293,7	—	—	—	0,325	»
90	225,0	270,0	63,70	56,0	7,70	0,286	»
100	—	250,0	68,99	60,37	8,62	—	»

Примечание. Содержание NaCl в хамсе зимнего улова — 7,5%, весеннего улова — 8,38%; в шпроте — 8,95%.

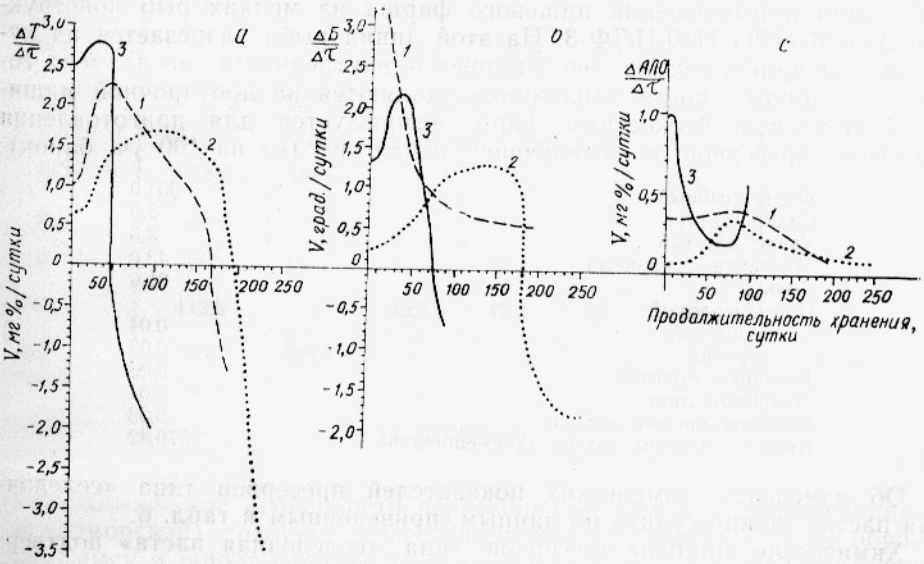
Из данных табл. 5 видно, что наиболее интенсивно созревают пресервы из шпрота: процесс заканчивается через 15 дней, а на 50-е сутки хранения пресервы признаны перезревшими. Пресервы из хамсы весеннего улова созрели также сравнительно быстро — на 30-е сутки

хранения, а пресервы из хамсы зимнего улова — на 66-е сутки. При этом жирность хамсы зимнего улова была выше, чем весенней, на 7%, тиобарбитуровое число жира было высоким. Внешний вид и вкус пресервов из шпрота и из хамсы зимнего улова были намного лучше, чем из рыб весеннего улова. Созрели пресервы при разной величине исследуемых показателей: буферности — от 97 до 182°, содержания тирозина — от 176 до 221 *мг%* и азота летучих оснований — от 40 до 46 *мг%*. Рекомендуемый срок хранения пресервов из хамсы весеннего улова равен 3,5 мес., а зимнего — 5 мес.

Величины показателей перезревших пресервов из хамсы зимнего и весеннего уловов были близки: буферность — 235 и 250°, содержание тирозина — 350 и 357 *мг%* и АЛО < 63 и 72 *мг%* соответственно.

Хранить пресервы из шпрота рекомендуется месяц; для пресервов перезревших в течение этого срока характерны следующие величины: буферность — 196°, содержание тирозина — 294 *мг%* и АЛО — 57 *мг%*.

Из графиков изменения скорости показателей буферности $\frac{\Delta Б}{\Delta \tau}$ содержания тирозина $\frac{\Delta T}{\Delta \tau}$ и $\frac{\Delta АЛО}{\Delta \tau}$ пресервов при хранении (рисунок) видно, что ферментативный распад белковых веществ влияет как на динамику накопления азота аминогрупп (содержание тирозина и величина буферности), так и на образование летучих азотсодержащих продуктов.



Скорость изменения показателей тирозина (*а*), буферности (*в*) и азота летучих оснований (*с*) при хранении пресервов из черноморской хамсы весеннего (*1*) и зимнего (*2*) уловов и из шпрота (*3*)

Наибольшей скоростью изменения тирозина (до 2,7 *мг%* в сутки) и азота летучих оснований (до 0,97 *мг%* в сутки) отличаются пресервы черноморского шпрота. Скорость изменения буферности этих пресервов также достаточно велика (до 2,14 град. в сутки). Скорость изменения буферности и содержания тирозина уменьшается уже через месяц хранения пресервов, когда отмечается начало перезревания.

Для пресервов из черноморской хамсы весеннего улова характерна, при большой скорости изменения буферности (до 3,2 град. в сутки), несколько меньшая, чем у шпрота, скорость изменения содержания тирозина (до 2,26 *мг%* в сутки). Эти пресервы созревают через месяц и перезревают через 3,5 мес.

Для пресервов из черноморской хамсы зимнего улова характерна наименьшая скорость изменения буферности, содержания тирозина и азота летучих оснований. Процесс увеличения этих показателей более продолжителен. Максимальная скорость изменения буферности — 1,2 *град.* в сутки, содержания тирозина — 1,65 *мг* в сутки, азота летучих оснований — 0,35 *мг%* в сутки. Интенсивное падение скорости изменения буферности и тирозина совпадает с перезреванием пресервов, наступившем на 180-е сутки хранения.

Таким образом, направление распада белковых веществ в пресервах из разных рыб и рыб одного вида, но разного времени вылова, различно. В пресервах из шпрота и из черноморской хамсы весеннего улова интенсивно образуются и аминокислоты (по величине тирозина и буферности) и азот летучих оснований, а из черноморской хамсы зимнего улова — в основном аминокислоты. Этим, возможно, и объясняется ограниченный срок хранения пресервов из шпрота и из черноморской хамсы весеннего улова (1 и 3,5 мес. соответственно) и больший предельно допустимый срок хранения пресервов из черноморской хамсы зимнего улова (5 мес.).

Малый срок хранения пресервов из шпрота, а также из хамсы весеннего улова препятствует их широкому использованию на пищевые цели. В связи с этим изучалась возможность приготовления из быстросозревающих рыб пресервов типа «селедочная паста», для чего использовали фарш, получаемый на макетном образце механизированной линии приготовления пищевого фарша из мелких рыб конструкции АзчерНИРО Н10-ИЛФ-3. На этой линии рыба разрезается на кусочки, ошпаривается, из нее удаляются внутренности, после чего головы с жабрами, кости и плавники удаляются на протирочной машине. Получаемый бескостный фарш используется для приготовления пастовых пресервов по следующей рецептуре (*кг* на 100 уч. банок):

Фарш рыбный	301,0
Сахар	2,0
Уксус 5%-ный	3,3
Маргарин сливочный	43,0
Соль	21,0
Перец молотый	
душистый	0,04
горький	0,03
Гвоздика молотая	0,08
Лавровый лист	0,04
Бензойно-кислый натрий	0,33
Выход с учетом потерь на смешивание	370,82

Об изменении химических показателей пресервов типа «селедочная паста» можно судить по данным, приведенным в табл. 6.

Химические анализы пресервов типа «селедочная паста» подтверждают данные о слабом ее созревании. Действительно, в пресервах из черномроской хамсы месячного хранения буферность равна 78 против 98 *град.* в исходном сырье (84,8%), а содержание тирозина — 108,9 против 164 *мг%* в сырье (66,4%).

Низкие величины исследуемых показателей, вероятно, результат удаления внутренностей и инактивации протеолитических ферментов при ошпаривании кусочков. Такие пресервы хранятся дольше, чем из целой рыбы. Величина показателей при хранении пресервов растет намного медленнее. Так, в продолжение всего периода хранения пастовых пресервов из шпрота содержание тирозина и буферность в них были ниже, чем в исходном сырье. Пастовые пресервы из шпрота созрели на третий месяц, а из черноморской хамсы весеннего улова — на седьмой месяц хранения. Содержание тирозина при этом в обоих пресервах было приблизительно одинаковым — 153 и 149 *мг%*, а величина буферности — 78 и 120 *град.* соответственно.

Таблица 6

Изменение химических показателей пресервов типа «селедочная паста» в процессе хранения

Срок хранения, сутки	Буферность, *град.*	Тирозин, *мг %*	Азот летучих оснований, *мг/%*			Тиобарбитуровое число (величина оптической плотности)	Состояние пресервов
			Общее количество	В том числе			
				NH_3	ТМА		
			Из шпрота (Содержание NaCl — 8,02%)				
40	—	118,5	—	—	—	—	Не созрели
65	63,0	131,5	35,0	27,3	7,7	0,360	»
85	73,0	152,8	—	—	—	0,315	»
90	78,0	—	37,1	34,3	2,8	0,298	Созрели
100	—	160,1	40,0	37,0	3,0	—	»
			Из черноморской хамсы весеннего улова (Содержание NaCl — 8,55%)				
30	78,0	108,9	—	—	—	—	Не созрели
90	83,0	—	—	—	—	0,168	»
135	108,8	124,0	46,4	40,0	6,4	0,128	»
190	112,0	—	48,7	42,0	6,7	—	»
210	120,1	148,8	—	—	—	0,250	Созрели

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Технохимические особенности черноморской хамсы и шпрота (кильки черноморской) требуют дифференцированного подхода к их обработке. Хамсу и шпрот следует не только направлять на приготовление пресервов из неразделанной рыбы, соленой и пряной продукции, но и подвергать такой обработке, при которой влияние протеолитических ферментов либо уменьшается, либо они инактивируются полностью.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Левиева Л. С. Буферность как объективный показатель зрелости пресервов. «Рыбное хозяйство», № 5, 1956, с. 81—83.

Рыбы и рыбопродукты. Сборник государственных стандартов, М., 1967, 263 с.

Сборник технологических инструкций по производству рыбных консервов и пресервов, М., 1972, с. 379.

Христоферзен Г. С. Изменение окраски жира рыб при окислении. «Харчова промисловість», 1964, № 3, с. 36—37.

ВНИРО
50329

PROCESSING OF SOME SMALL-SIZED SPECIES OF FISH FROM THE BLACK SEA FOR HUMAN CONSUMPTION

Skachkov V. P., Vorodimova A. A.

Summary

It is recommended that such technologo-chemical and biological peculiarities of anchovy and sprat from the Black Sea as seasonal fluctuations in the fat content, high enzymatic acitivities and tender skin should be taken into consideration at processing and transportation. The shelf life of preserves processed from ungutted sprat is 1 month. Preserves made of anchovy caught in spring can be stored for 3.5 months whereas those of winter anchovy are stored for 5 months. The shelf life of preserves of a „herring paste„ type is longer. Beside preserves, salted and spicy products may be processed of sprat and anchovy. Alongside with that, the fish should be additionally treated so that the influence of proteolytic enzymes would be lessen or they would be completely inactivated.

Том 139 | Труды Всесоюзного научно-исследовательского института морского рыбного хозяйства и океанографии (ВНИРО) | 1979

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 денатурациии 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; Buttkus, 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 ahd 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°С) и более низкой (—30°С) для сопоставления эффективности их использования при длительном хранении мороженой рыбы. В производственных условиях была заготовлена опытная партия мороженой рыбы, глазурованной 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, Лясковская, 1965; Ржавская и др., 1973).

Липиды разделяли на отдельные классы методом тонкослойной хроматографии (Шталь, 1965; Кейтс, 1975; Эль-Баставизи, Смирнова, 1970) с использованием силикагеля ЛСЛ$_{254}$ 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°С 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 стеринов. Свободные жирные кислоты наиболее интенсивно образуются в период от 4 до 6 мес. хранения.

При минус 30°С (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°С, знаменатель — минус 30°С)

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

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

Относительно пониженная температура холодильного хранения рыбы (минус 30°С) обеспечивает достаточную устойчивость состава жирных кислот липидов в течение всего контролируемого периода. Более высокая температура хранения (минус 18°С) 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°С 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.			
	0	4	8	12
	Минус 30°С (содержание липидов 14,9%)			
12 : 0	0,1	0,1	0,1	0,1
13 : 0	0,1	0,1	0,1	0,1
14 : 0	2,1	2,2	2,1	2,0
14 : 1ω5*	0,9	1,0	1,2	1,0
15 : 0	0,7	0,9	1,0	0,8
15 : 1ω8*	0,5	0,7	0,7	0,6
16 : 0	18,4	18,6	19,0	18,8
16 : 1ω7*	11,2	11,6	11,1	10,7
16 : 2ω4	1,8	2,0	1,8	1,7
17 : 1ω8*	1,6	1,7	2,0	1,8
18 : 0	2,4	2,6	2,3	2,2
18 : 1ω9*	35,5	36,0	34,8	36,4
18 : 2ω6	2,4	2,5	2,6	2,3
18 : 3ω6	0,7	0,8	0,6	0,9
18 : 3ω3	0,9	0,6	1,0	0,7
18 : 4ω3	0,3	0,4	0,3	0,3
20 : 1ω9	5,3	5,0	5,8	5,5
20 : 2ω6	0,6	0,4	0,5	0,7
20 : 3ω6	0,3	0,2	0,2	0,2
20 : 4ω6	2,3	2,0	1,9	2,4
20 : 5ω3	5,5	5,0	5,3	4,7
22 : 1ω11*	0,3	0,6	0,5	0,4
22 : 2ω6	0,2	0,2	0,1	0,2
22 : 4ω6	0,5	0,5	0,4	0,5
22 : 5ω6	0,5	0,6	0,8	0,5
22 : 5ω3	1,6	1,4	1,3	1,5
22 : 6ω3	3,5	3,0	3,4	3,2
Насыщенные	23,6	24,4	23,7	23,8
Мононенасыщенные	55,1	56,0	56,1	56,4
Полиненасыщенные	21,3	20,6	20,2	19,8
Эссенциальные	5,4	5,3	5,1	5,6
Биологически активные	15,8	14,5	15,3	14,6

Кислота	Продолжительность хранения, мес.			
	0	4	8	12
	Минус 18° (содержание липидов — 13,9%)			
12 : 0	Следы	Следы	0,1	0,1
13 : 0	Следы	Следы	0,1	0,1
14 : 0	2,3	2,2	2,2	2,4
14 : 1ω5*	0,7	0,8	0,8	1,0
15 : 0	1,0	1,0	1,0	1,6
15 : 1ω8*	0,5	0,7	0,6	0,6
16 : 0	18,1	18,4	19,1	19,8
16 : 1ω7*	10,9	11,1	11,5	11,8
16 : 2ω4*	1,6	1,6	1,5	1,4
17 : 1ω8*	2,0	2,0	1,8	1,8
18 : 0	2,3	2,5	3,1	2,9
18 : 1ω9*	34,4	34,6	35,8	36,5
18 : 2ω6	2,5	2,6	2,2	2,0
18 : 3ω6	1,0	0,8	0,9	0,8
18 : 3ω3	1,0	0,8	0,8	0,5
18 : 4ω3	0,3	0,2	0,2	0,3
20 : 1ω9	5,3	5,3	**6,0**	**6,5**
20 : 2ω6	0,6	0,6	0,7	0,5
20 : 3ω6	0,3	0,2	0,1	0,1
20 : 4ω6	2,5	2,5	1,6	1,8
20 : 5ω3	5,9	5,7	4,8	4,3
22 : 1ω11*	0,2	0,2	0,3	0,3
22 : 2ω6	0,3	0,3	0,3	0,2
22 : 4ω6	0,6	0,5	0,5	0,3
22 : 5ω6	0,3	0,2	0,1	0,1
22 : 5ω3	1,8	1,6	1,1	0,7
22 : 6ω3	3,7	3,6	2,9	2,1
Насыщенные	23,7	24,1	25,5	26,4
Мононенасыщенные	53,9	54,7	56,8	58,5
Полиненасыщенные	22,1	21,0	17,5	14,8
Эссенциальные	6,0	5,9	4,7	4,4
Биологически активные	16,7	16,2	12,7	11,0

* Возможны другие изомеры.

Таким образом, во время хранения осетра при минус 30°С состав тканевых липидов, содержание биологически активных кислот, а следовательно, и пищевая ценность рыбы сохраняется лучше, чем при минус 18°С. 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°С и минус 30°С 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 стеринов.

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

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

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°С говорит о преимуществах такой температуры по сравнению с минус 18°С.

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. Опубликована 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 rosefish fillets. 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 C_{22} 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.

Том 139 | Труды Всесоюзного научно-исследовательского института морского рыбного хозяйства и океанографии (ВНИРО) | 1979

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°С, 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 стандатными 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 (Берчфилд, 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°С 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 (Берчфилд, 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 (Берчфилл 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 (Берчфилд 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°С

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

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%)				12%-ный раствор ПВС			
	Продолжительность хранения, мес.															
	0	4	8	12	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
13 : 0	Следы		0,1	0,1	Следы		0,1	0,1	Следы				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	2,1	2,0	2,2	2,0
14 : 1ω5*	0,7	0,8	0,8	1,0	0,8	0,9	1,0	1,0	0,6	0,6	0,7	0,7	1,1	1,2	1,2	1,3
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	1,2	1,3	1,0	1,3
15 : 1ω8*	0,5	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6	0,8	0,7	0,4	0,5	0,4	0,5	1,0	1,1	1,0	1,1
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	16,7	16,9	17,5	17,6
16 : 1ω10*	10,9	11,1	11,5	11,8	10,3	10,2	10,6	10,8	10,1	10,0	10,3	10,6	10,6	10,5	10,8	11,1
16 : 2ω7	1,6	1,6	1,5	1,4	2,2	2,1	2,2	2,0	1,8	1,8	2,0	1,8	2,3	2,3	2,0	2,2
17 : 1ω8*	2,0	2,0	1,8	1,8	2,0	2,0	2,3	1,8	2,1	2,0	2,1	2,2	2,2	2,3	2,2	2,1
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	3,3	3,3	3,2	3,4
18 : 1ω9*	34,4	34,6	35,8	36,5	36,3	36,6	37,2	37,9	35,3	35,6	36,0	36,3	30,6	30,8	31,4	31,7
18 : 2ω6	2,5	2,6	2,2	2,0	2,6	2,5	2,2	2,3	2,5	2,4	2,2	2,2	2,5	2,4	2,1	2,3
18 : 3ω6	1,0	0,8	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6	0,9	1,0	0,8	0,7	1,3	1,3	1,0	1,1

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	1,3	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 : 2ω6, 20 : 4ω6 (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 глазурование 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°С и эффективность различных способов его предварительной обработки водными растворами поливинилового спирта (ПВС) в сравнении с водной глазурью и

глазурованием водным раствором спиртового экстракта прополиса и лимонной кислоты.

2. Применение защитных покрытий, образованных водными растворами ПВС, а также глазурование 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 глазурование водным раствором спиртового экстракта прополиса и лимонной кислоты оказывают больший стабилизирующий эффект, чем глазурование 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.

Берчфилд 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 соленой сельди. «Рыбное хозяйство», 1964, № 5, с. 51—53.

Ржавская Ф. М. Газо-жидкостная 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 при хранении. «Рыбное хозяйство», 1974, № 9, с. 50—51.

Ackman, R. G. Structural correlation of unsaturated fatty acid esters through graphical 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°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 extration 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.

Том 139 | Труды Всесоюзного научно-исследовательского института морского рыбного хозяйства и океанографии (ВНИРО) | 1979

УДК 664.951.03:664.951.3

ГИСТОЛОГИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ МЫШЕЧНОЙ ТКАНИ МОРОЖЕНОЙ СЕВРЮГИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ БАЛЫЧНОЙ ПРОДУКЦИИ

Л. Г. Павельева, Л. И. Булатникова, В. К. Гусева, В. Н. Гончаров, Р. А. Зумеров, Л. Г. Сентюрова,
КаспНИРХ, МТИМП, АГМИ

Балычные изделия из осетровых рыб имеют нежную, сочную консистенцию со своеобразным распределением жира в мышечной ткани, что достигается посолом рыбы после предварительной холодильной обработки.

При производстве балычной продукции из севрюги, выловленной в Урале, наблюдается расслоение мышечной ткани рыбы, что не позволяет получить стандартную продукцию. Поэтому необходимо было установить причины расслоения тканей рыбы и на каком этапе обработки оно происходит.

Технологические опыты. В апреле 1977 г. 40 севрюг (300 *кг*) средней массой 7 *кг*, были доставлены из Гурьева на холоднильник Астраханского рыбокомбината. Температура тела рыбы была 0 — минус 1°С. Рыбу замораживали до температуры минус 18°С.

По ГОСТу на мороженые рыбы севрюгу обычно глазуруют для защиты от окисления жировых веществ и усушки. Глазурь при хранении высыхает. Поэтому через 3—4 мес. рыбу вновь покрывают водной глазурью. На рыбу в опыте наносили более эффективное защитное водорастворимое покрытие на основе 5%-ного раствора поливинилового спирта и поверхностно-активного вещества ПАВ СД-5, которое составляло в среднем 4—6% к массе рыбы.

Рыбу упаковывали по ГОСТу 1168—68 «Рыба мороженая» и хранили 12 мес. Ежемесячно из 6—7 рыб приготавливали балыки холодного копчения в производственных условиях Каспийского икорно-балычного производственного объединения по действующей технологической инструкции. Кроме того, был использован способ мокрого копчения с применением коптильной жидкости «Вахтоль» по утвержденным режимам мокрого копчения для осетра и белуги, чтобы установить возможность использования этих режимов при обработке севрюги.

Гистологические исследования. Состояние структуры мышечной ткани севрюги оценивали по гистологическим срезам. Из разнообразных методов приготовления гистологических срезов (Бромлей, 1949; Миронова, 1967; Павельева, 1968; Юдицкая, 1959) наиболее приемлемым оказался следующий. Из рыбы вырезали образец размером

10×10×5 *мм*, который фиксировали в 12%-ном растворе формальдегида жидкостями Корнуа и Колмера. Фиксированный образец помещали сначала в 50°-ный, а затем в 70°- и 96°-ный спирт с выдержкой на каждом этапе по 5 *ч*. После этого образец помещали в гвоздичное масло на 12 *ч*, а потом в термостат при температуре плюс 37°, где выдерживали в течение 2 *ч* в смеси одной части парафина и двух частей гвоздичного масла и 2 *ч* при температуре плюс 57° в смеси одной части гвоздичного масла и двух частей парафина. Затем последовательно выдерживали по часу в двух порциях парафина.

Применение гвоздичного масла исключает влияние агрессивных жидкостей (абсолютный спирт, толуол, бензол) позволяет значительно сократить время заливки, а главное — дает возможность получать тонкие парафиновые срезы на плохо поддающихся резке материалах.

Срезы окрашивали гематоксилином и эозином. Белки выявляли по Алферту и Гешвинду прочным зеленым при pH 2,2 (суммарные белки) и при pH 8,0 (основные); липиды окрашивали суданом III и IV. Состояние структуры мышечной ткани определяли под микроскопом МБИ-6.

Исследованиями установлено, что мышечная ткань охлажденной севрюги до замораживания представлена поперечно-полосатой мускулатурой со слабо выраженной поперечной исчерченностью, ядра вытянутые, палочковидные, расположены на периферии волокна. В них хорошо выражен хроматин. Мышечные волокна неплотно прилегают друг к другу, пространство между ними заполнено кровью. В эндомизии встречаются сосуды с разрушенной стенкой и видны элементы

Рис. 1. Мышечная ткань севрюги-сырца до хранения (ув. 8×16)

крови в межмышечных пространствах. Окраска срезов по Алферту и Гешвинду показала резко положительную реакцию на белковые структуры в мышечных волокнах. Кровь, заполняющая промежутки между мышечными волокнами, дает положительную реакцию на белки (рис. 1).

На срезах мышечной ткани севрюги, хранившейся в течение 3 мес. при температуре минус 18°С под покрытием из ПВС, видны небольшие пространства, не обнаруженные на контрольных срезах. Все мышечные волокна имеют эксцентрично расположенные округлые полости, заполненные кровью.

На поверхности мышечных волокон обнаружены капли жира различной величины. Больше жировых включений содержится в эндомизии (рис. 2*а*).

На срезах мышечной ткани мороженой севрюги, хранившейся в течение 7 мес. под покрытием ПВС, между мышечными волокнами видны пространства, заполненные большой массой кровяных элементов, которая расслаивает их, а местами даже отмечаются разрывы мышечных волокон (рис. 2*б*).

После 12 мес. холодильного хранения мышечные волокна деформируются. Между ними образуются щели, заполненные кровью; местами волокна разрываются вдоль, образуя лакуны, заполненные кровью (рис. 2*в*).

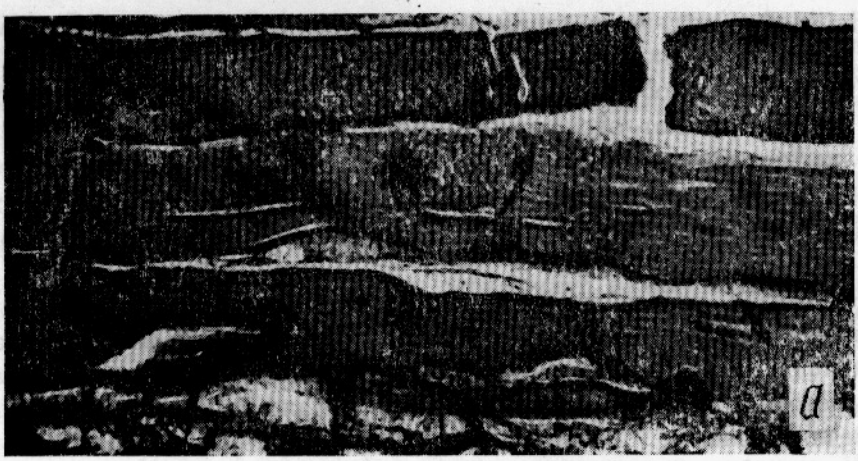
На срезах мышечной ткани севрюги, хранившейся под покрытием из ПВС при минус 18°С 4 мес., посоленной согласно действующей инструкции балычного производства до содержания поваренной соли 7% мышечная ткань, представленная поперечно-полосатой мускулатурой, обнаруживает слабовыраженную поперечную исчерченность. По периферии волокна располагаются ядра, отличающиеся гиперхромией и резким пикнозом. Они приобретают штопорообразную форму. Мышечные волокна относительно плотно прилегают друг к другу, пространства между ними невелики. Ни между мышечными волокнами, ни в них нет лакун, содержащих элементы крови (рис. 3, *а*).

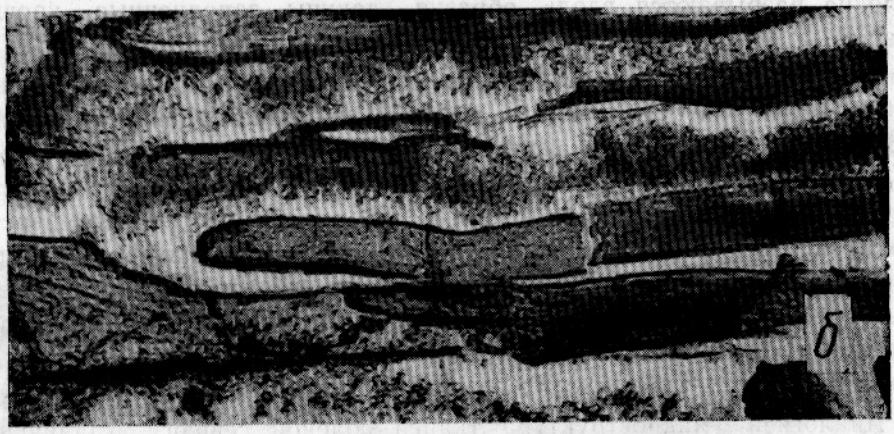
Аналогична микроструктура тканей соленой севрюги, хранившейся в мороженом виде 7 мес. К восьмому месяцу хранения пространства между мышечными волокнами в соленом полуфабрикате увеличиваются и возрастает тенденция к расслоению тканей готового продукта.

Резко изменяется микроструктура тканей у соленой рыбы после отмочки. Мышечные волокна деформированы, некоторые участки резко вздуты, волокна волнообразны, часть из них — с большими полостями, ничем не заполненными.

Некоторые мышечные волокна разрознены, местами видны участки с дефектами саркоплазмы, где хорошо прослеживается волнообразный ход миофибрилл. Между мышечными волокнами видны значительные пространства (рис. 3*б*).

Структура тканей рыбы уплотняется подсушкой отмоченного полуфабриката и последующим холодным копчением. В образцах дымового способа копчения мышечная ткань имеет поперечно-полосатую мускулатуру со слабовыраженной поперечной исчерченностью. Вытянутые, палочковидные ядра расположены по периферии волокна, в них хорошо выражен хроматин. Мышечные волокна плотно прилегают друг к другу. Эндомизий выражен слабо. Расслоения и деформации





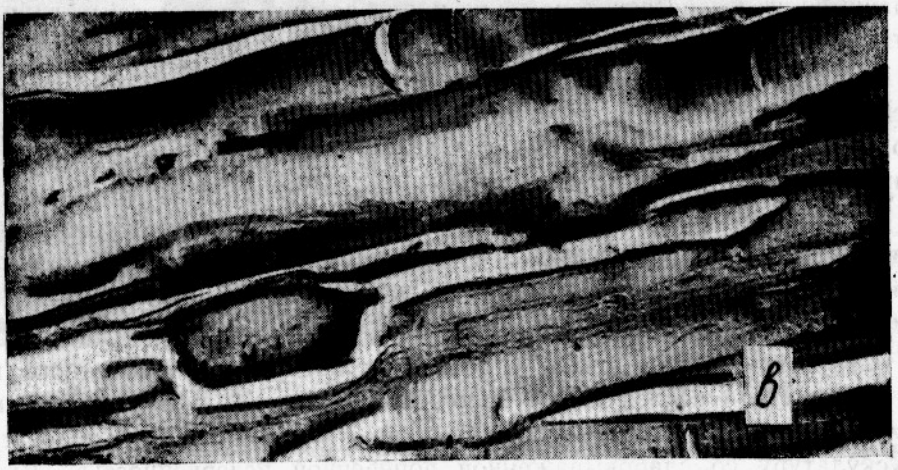
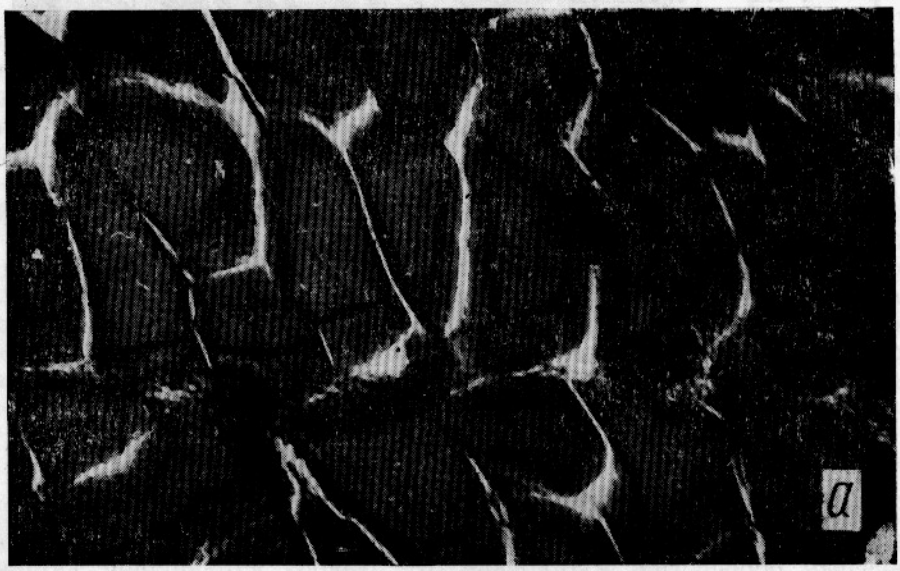


Рис. 2. Мышечная ткань севрюги мороженой, хранившейся в модифицированной пленке ПВС, при температуре минус 18°С *а* — 3 мес.; *б* — 7 мес.; *в* — 12 мес.

мышечной ткани не отмечено. На поверхности мышечных волокон располагаются капли жира различной величины, начиная с мелких точек до крупных капель. Больше жировых включений наблюдается в эндомизии (рис. 4 *а*).



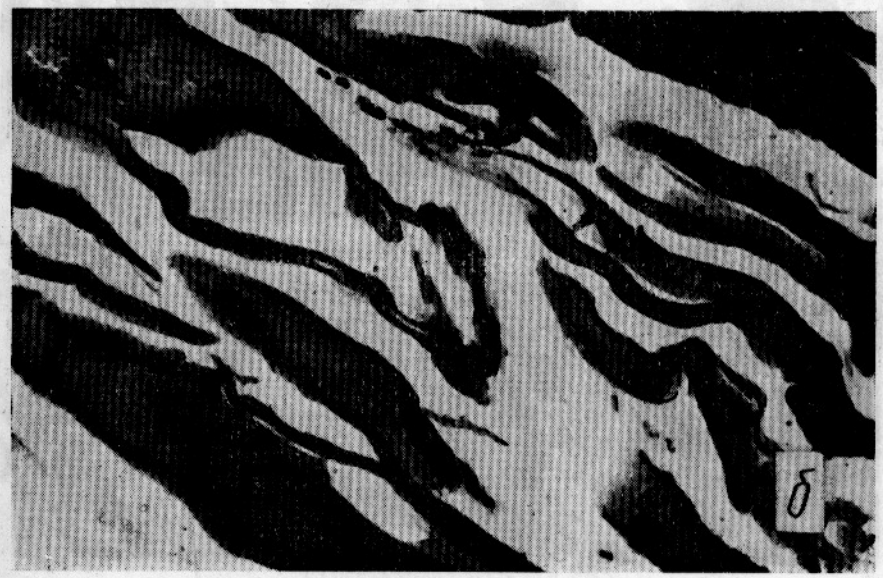


Рис. 3. Мышечная ткань севрюги, хранившейся до посола в мороженом виде в модифицированной пленке ПВС в течение 4 мес.:
а — соленой; *б* — после отмочки.

Мышечная ткань образцов рыб, приготовленных способом мокрого копчения с коптильной жидкостью «Вахтоль», также имеет слабовыраженную поперечную исчерченность.

Набухшие мышечные волокна неплотно прилегают друг к другу, образуя свободные пространства (рис. 4 *б*), плохо воспринимают эозин. Ядра волокон вакуолизованы и содержат мало хроматина.

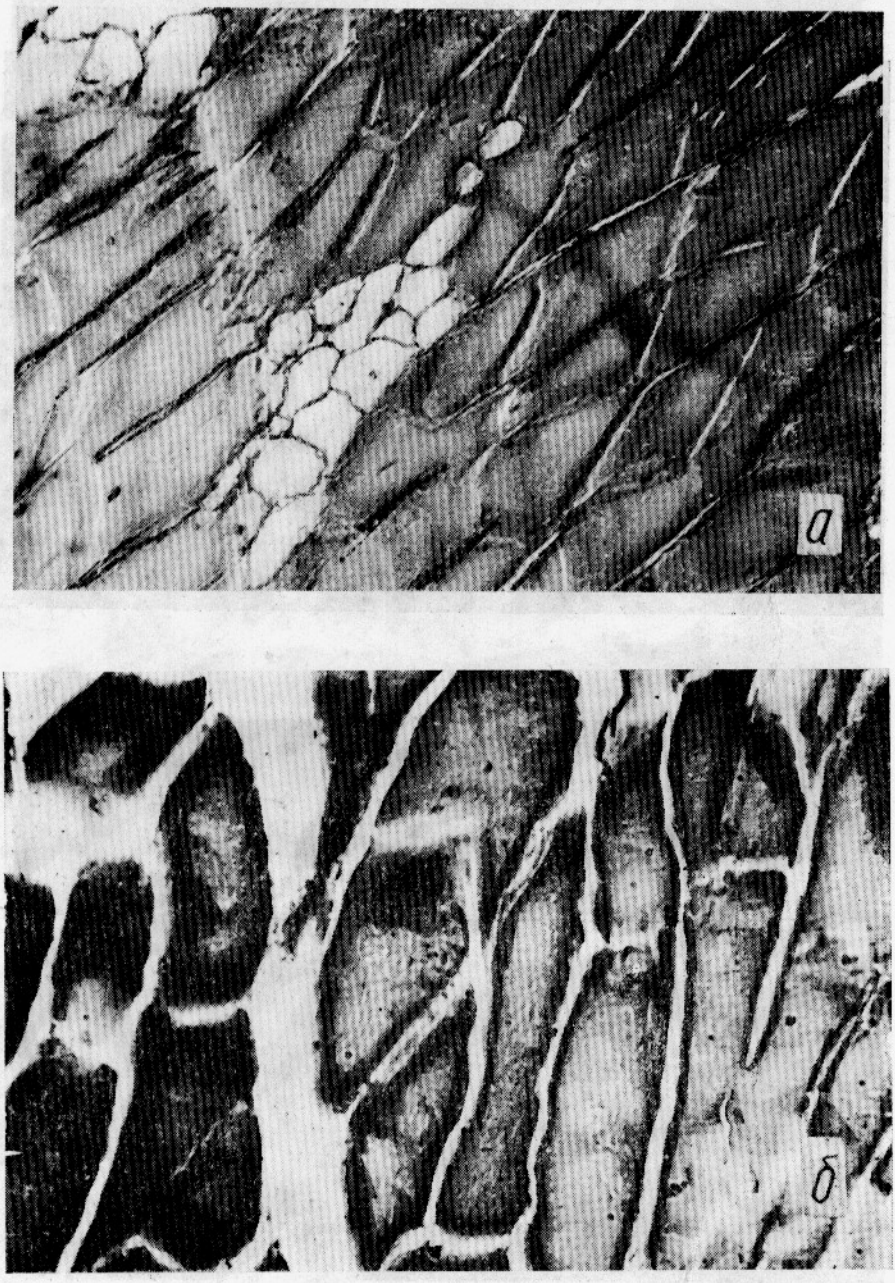


Рис. 4. Мышечная ткань балыка из севрюги, до копчения хранившейся в мороженом виде в модифицированной пленке ПВС 4 мес., приготовленного различными методами:
а — дымового копчения; *б* — мокрого копчения.

Гистологическое изучение мышечной ткани севрюги показало, что к третьему месяцу холодильного хранения рыбы при температуре минус 18°С межмышечные пространства заполняются кровью вследствие

нарушения проницаемости сосудов эндомизия, что приводит к расслоению мышечных волокон. После 5—6 мес. хранения этот процесс интенсифицируется и начинается фрагментация мышечных волокон (12 мес.).

При изучении структуры мышечной ткани у приголовка и в хвостовой части было установлено, что в хвостовой части в отличие от приголовка сосуды вдаются в толщу мышечного волокна в виде желоба, образуя на поперечных срезах овальные полости; это, по-видимому, и вызывает расслоение мышечной ткани и ухудшает качество балычных изделий, приготавливаемых из хвостовой части рыбы. При посоле мышечная ткань уплотняется и межмышечные пространства уменьшаются. Отмачивание приводит к распаду некоторых мышечных волокон. Хорошо видны волнообразные миофибриллы. Между мышечными волокнами образуются значительные пространства.

При мокром копчении отмечается неплотное прилегание мышечных волокон и образование пространств между ними. Дымовое копчение не вызывает расслоения и деформацию мышечной ткани. Установлено, что в мышечных волокнах на протяжении всего срока хранения мороженой рыбы преобладают основные белки. Липиды располагаются на поверхности мышечных волокон в виде капель различной величины.

ВЫВОДЫ

1. При хранении мороженой рыбы при температуре минус 18°С нарушается проницаемость кровеносных сосудов и межмышечные пространства заполняются кровью, что приводит к расслоению мышечных волокон. Этот процесс начинается с 3 мес. холодильного хранения и усиливается к 12 мес.

2. Предельно допустимый срок хранения мороженой севрюги, направляемой на холодное копчение,— 7 мес. при температуре не выше минус 18°С в защитном покрытии из поливинилового спирта с поверхностно-активным веществом СД-5.

3. Гистологические исследования севрюги, приготовленной мокрым копчением, доказали необходимость уточнения режимов обработки коптильной жидкостью и сушки рыбы.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Бромлей Г. Ф. Изменение строения тканей рыб в процессе холодного и горячего копчения. Изв. ТИНРО, 1949, т. XXXI, с. 35.

Миронова О. В. Исследование изменений свойств мяса рыбы осетровых рыб при холодильной обработке в условиях совершенствования балычного полуфабриката. Автореферат на соискание ученой степени канд. техн. наук, Л., 1967.

Павельева Л. Г. Влияние температурных режимов на миграцию жира и воды в тканях каспийской кильки.— Изв. вузов «Пищевая технология», 1968, № 3, с. 27.

Юдицкая А. И. Гистологические и гистохимические исследования тканей копченой рыбы.— «Рыбное хозяйство», 1959, № 2, с. 65.

HISTOLOGICAL CHANGES IN THE MUSCLE TISSUE OF FROZEN STELLATE STURGEON IN THE CURE-SMOKING PROCESS

Pavelyeva L. G., Bulatnikova L. I., Guseva E. K., Goncharov V. A., Zumerov R. A., Sentyurova L. G.

Summary

The muscle tissue of stellate sturgeon becomes differentiated on the third month of storage at the temperature of —18°C. The maximum shelf life of frozen stellate sturgeon to be cold-smoked is 7 months at the temperature of —18°C. Prior to storage the product is dipped in polyvinyl alcohol with surface-active substances.

Том 139 | Труды Всесоюзного научно-исследовательского института морского рыбного хозяйства и океанографии (ВНИРО) | 1979

УДК 664.951.3:664.951.27

ИССЛЕДОВАНИЕ АМИНОКИСЛОТНОГО СОСТАВА РЫБЫ, КОПЧЕННОЙ РАЗНЫМИ СПОСОБАМИ (СВОБОДНЫЕ АМИНОКИСЛОТЫ)

В. И. Курко, Г. П. Ионас, ВНИРО
С. М. Клунова, ГПИ им. Ленина

Задача предлагаемой работы — изучение сравнительного аминокислотного состава рыбы холодного копчения, приготовленной с применением коптильных препаратов «Вахтоль» и «Минх», а также с применением дыма.

Наличие таких сведений позволило бы не только получить сравнительные данные о влиянии различных способов изготовления копченой рыбы на сохранение пищевой ценности (по содержанию незаменимых аминокислот), но и сделать вывод о предпочтительности применения одной из исследуемых коптильных жидкостей.

Объектом исследования служила мороженая ставрида, являющаяся в настоящее время основным сырьем для производства рыбы холодного копчения. Мороженую ставриду готовили к холодному копчению по действующей технологической инструкции.

Три блока мороженой ставриды (каждый по 10 *кг*), выловленной 19 июня 1976 г. в Северной Атлантике и хранившейся до декабря при температуре минус 20—22°С, дефростировали в воде, солили до содержания соли 6—8%, выдерживали сутки для созревания и перераспределения соли по всему объему тела рыбы и промывали. Из подготовленной к копчению рыбы отбирали экземпляры размерами 20—25 *см*, у которых удаляли голову, внутренности, после чего каждую рыбу разделывали вдоль позвоночной кости на две равные симметричные половины.

Коптили рыбу дымовым способом по схеме и режимам, предусмотренным на Мосрыбкомбинате, где установлены туннельные камеры. Подсушивали рыбу в камере при 28—30°С в течение 18—20 *ч*, средняя скорость движения воздуха — 1 *м/сек*, относительная влажность воздуха — 70%. Копчение дымом в камере при 28—30°С длилось сутки (опилки от древесины смешанных пород).

Подготовленную к копчению рыбу погружали в коптильную жидкость на 3 *сек* и помещали в камеру для подсушки, где поддерживали температуру воздуха 28—30°С и скорость движения — 1 *м/сек*. Образцы подсушивали до стандартной влажности одни сутки, в течение которых проводили еще две обработки коптильной жидкостью. Препарат «Минх» разводили водой в соотношении 1 : 14, «Вахтоль» применяли без разведения. Контрольные образцы (без обработки коптильной жидкостью) подсушивали до стандартной влажности в той же камере сушилки. Готовую рыбу заворачивали (отдельно каждый образец) в пергамент и хранили 2 мес. в камере холодильника при температуре минус 3÷5°С, после чего анализировали.

Подготовка проб. Известно, что соотношение аминокислот может существенно варьировать не только в рыбах одного вида и одного улова (не говоря уже о сезонных колебаниях), но и в образцах мышечной ткани, взятых из разных участков тела одной и той же рыбы.

Поэтому для получения достаточно однородных результатов анализа были приняты следующие меры.

1. Образцы для исследования брали из тела одной и той же рыбы, например, опытные из левых половинок рыбы, контрольные — из правых.

2. Мышечную ткань для анализов брали из строго определенных участков тела рыбы (рис. 1) — АВ = 6 *см*, по 3 *см* по обе стороны линии разделения (между спинными плавниками).

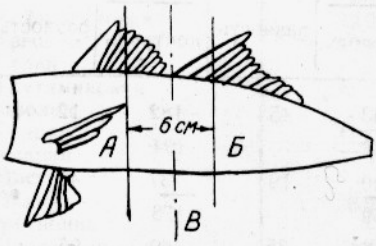


Рис. 1. Участки отбора проб для аналитических исследований:
А — приголовной; *Б* — прихвостовой; *В* — линия реза.

3. Для сравнительного исследования исходной рыбы, копченной дымом, и контрольных образцов серии образцов формировали так, чтобы в каждый из них вошло равное количество приголовной и прихвостовой частей из разных половинок (рис. 2).

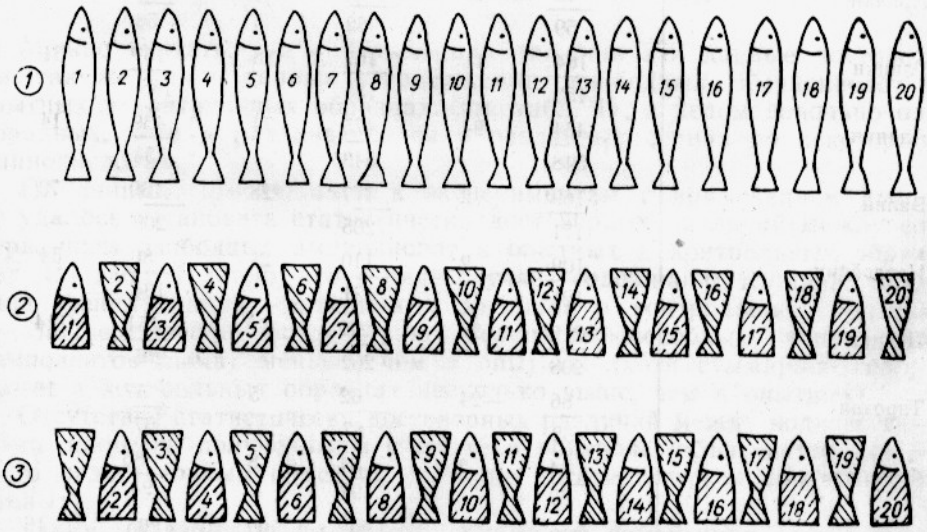


Рис. 2. Подготовка образцов рыбы:
1 — для анализа исходной рыбы; *2* — для приготовления рыбы, копченной дымом; *3* — контроль.

4. При подготовке к сравнительным исследованиям образцов рыбы, изготовленной с применением различных коптильных препаратов, опытные и контрольные серии формировали из половинок рыб так же, как указано выше.

5. Средние пробы для анализов отобраны и экспериментальные серии образцов сформированы из 10—20 рыб.

Качественный и количественный анализ аминокислот осуществляли на аминокислотном анализаторе японской фирмы «Хитачи».

Результаты эксперимента. В табл. 1 и 2 сведены средние (из шести определений) данные о составе свободных аминокислот и их изменениях в результате воздействия коптильных компонентов дыма и коптильных препаратов.

Таблица 1

Содержание свободных аминокислот в опытных и контрольных образцах копченой ставриды, приготовленной с применением дыма и коптильных препаратов, и влияние различных способов копчения на состав аминокислот по разности их содержания в контрольных и опытных образцах (в *мг* %)

Аминокислоты	Дым		«Вахтоль»		«Минх»	
	опыт * / контроль	разность	опыт * / контроль	разность	опыт * / контроль	разность
Аспарагиновая	100/163	63	143/188	45	182/194	12
Треонин	116/146	30	140/159	19	137/178	41
Серин	140/162	22	160/195	35	169/205	96
Глутаминовая	154/169	16	164/184	20	181/208	27
Пролин	49/59	10	56/62	6	51/56	5
Глицин	164/153	11	167/185	18	157/188	31
Аланин	454/548	94	475/549	74	439/553	114
Валин	169/171	2	177/205	28	139/209	70
Изолейцин	109/121	2	110/131	21	80/134	54
Лейцин	216/238	22	242/262	20	151/205	114
Тирозин	86/62	—24	62/67	5	57/67	10
Фенилаланин	84/82	— 2	84/92	8	86/93	7
Лизин	340/348	8	293/385	92	265/381	16
Гистидин	45/22	—23	22/25	3	40/24	—16
Аргинин	159/108	—51	136/199	63	138/226	88
Сумма	2369/2557	188	2437/2892	455	2276/2972	696

* Цифры округлены до целых.

Примечание. Цистин и метионин не обнаружены.

Данные о содержании свободных аминокислот в ставриде, прошедшей посол (табл. 2), лежат в основном в границах тех изменений абсолютных значений содержания индивидуальных свободных аминокислот, которые обычно наблюдаются при посоле рыбы.

Таблица 2

Сравнительные данные о содержании свободных аминокислот в соленых ставриде и ряпушке (в *мг* %)

Аминокислоты	Ставрида, спустя 5 суток после посола	Ряпушка соленая		
		спустя 3 дня после посола	хранение при 70° С сутки	
			80	120
Аспарагиновая	22,0	12,2	41,3	86,0
Треонин	17,9	5,6	18,3	35,3
Серин	17,5	17,1	26,0	53,8
Глутаминовая	22,8	25,9	31,4	100,1
Пролин	7,7	Следы	Следы	—
Глицин	17,1	27,6	38,2	57,2
Аланин	40,4	35,6	34,2	158,7
Цистин	—	—	—	—
Валин	23,0	23,2	69,7	—
Метионин	—	7,9	24,4	90,2
Изолейцин	16,5	17,9	98,4	148,6
Лейцин +	34,9	9,2	8,0	23,4
Тирозин	13,4	—	23,8	—
Фенилаланин	16,9	—	—	—
Лизин	50,5	45,4	124,3	140,5
Гистидин	4,7	12,9	10,4	24,2
Аргинин	36,9			

Можно считать, что в первом приближении эти данные достоверны, так же как и данные о содержании свободных аминокислот в опытных и контрольных образцах (см. табл. 1), в целом довольно однородных, хотя и различающихся в различных сериях по некоторым аминокислотам.

По данным, относящимся к экспериментам с применением дыма, не удалось установить статистически достоверных различий между содержанием свободных аминокислот в опытных и контрольных образцах. Из табл. 1 видно, что в ряде случаев содержание глицина, тирозина, фенилаланина, гистидина и аргинина в контрольных образцах (не подвергавшихся воздействию реакционноспособных коптильных компонентов дыма) меньше, чем в опытных (хотя суммарное содержание в контрольных образцах несколько выше, чем в опытных).

Отсутствие статистически достоверных различий между количественными данными, полученными в опыте и контроле, объясняется скорее всего недостаточным объектом выборки (статистической совокупности данных).

Таким образом, до получения данных об изменениях всех аминокислот, в том числе — связанных, невозможно установить степень влияния дымового копчения на изменение пищевой ценности копченой рыбы (по уменьшению незаменимых аминокислот в частности).

Сведения о степени аналогичного отрицательного действия коптильных компонентов различного происхождения несколько разноречивы и не систематизированы. Как уже упоминалось, одни авторы полагают, что свободных аминокислот существенно больше в продукции, изготовленной с применением коптильного препарата, чем в продукции дымового копчения, тогда как другие авторы не получили данных, подтверждающих влияние на аминокислотный состав компонентов дыма и коптильного препарата.

Что же касается индивидуальной активности отдельных коптильных компонентов по отношению к ε-аминогруппам альбумина, то фенол (карболовую кислоту) следует отнести к веществам неактивным; сирингол, эвгенол и циклотен — слабоактивным; фурфуриловый спирт — среднеактивным; конифериловый альдегид, фурфурол и синаповый альдегид — к весьма активным компонентам дыма, а метилглиоксаль, глиоксаль и особенно формальдегид — к наиболее активным.

О количественной стороне такой активности коптильных компонентов можно судить по данным, приведенным ниже.

Данные об относительной реакционной способности отдельных компонентов «фенольной» фракции дыма к взаимодействию с гомогенатом мышечной ткани по различию в количестве вещества, извлекаемого из дистиллированной воды и из гомогената мышечной ткани (Clean Lon-Bo ,Yssenberg, 1972)

Компонент	Относительная реакционная способность, %
Циклотен	8,8
Гваякол	1,4
Мальтол	5,7
Фенол	0,5
μ-, π-крезолы	10,4
Эвгенол	0
Изоэвгенол	26,2
2,6-аллилсирингол	39,0
Ванилин	16,0
Ацетованилон	—
Сиреневый альдегид	57,0
Ацетосирингон	56,2

Из этих данных следует, что такие соединения, как циклотен, гваякол, мальтол и эвгенол, играющие по косвенным данным значительную роль в формировании аромата копчения, сравнительно мало способны к взаимодействию с компонетами продукта, подвергаемого копчению. Кроме того, коптильные среды (технологический дым или коптильные препараты) должны взаимодействовать в той или иной степени с компонентами продукта, в частности рыбы.

Судя по данным табл. 1, некоторые компоненты «Вахтоля» и «Минх» связывают определенную часть свободных аминокислот (в среднем 10—20% от их суммарного содержания в исходном продукте). При этом в процессе обработки препаратом «Минх» содержание свободных аминокислот (в том числе незаменимых: треонина, лейцина, изолейцина и валина) становится несколько меньше, чем при обработке ставриды «Вахтолем» (на 23 и 16% соответственно).

Эти потери составляют сравнительно небольшие величины; несколько десятков *мг* свободных аминокислот на 100 *г* копченой рыбы, или десятые доли процента от общего содержания аминокислот (свободные + связанные).

ВЫВОДЫ

1. Содержание свободных аминокислот в ставриде холодного копчения, приготовленной с применением коптильных препаратов, после 2 мес. хранения при минус 3÷5°С уменьшается в среднем на 10—20% по сравнению с посоленной и провяленной рыбой, хранившейся в тех же условиях.

2. Различия в содержании свободных аминокислот в опытных и контрольных образцах копченой ставриды, изготовленной с применением препарата «Вахтоль», меньше чем в опытах со ставридой, изготовленной с применением препарата «Минх».

3. Потери свободных аминокислот, в том числе незаменимых, в рыбе, изготовленной с применением препаратов «Минх» и «Вахтоль», не так велики, чтобы можно было говорить о предпочтительности одного препарата перед другим.

4. Окончательное суждение о сравнительном влиянии различных коптильных средств на сохранение пищевой ценности рыбы (по содержанию незаменимых аминокислот) можно вынести после анализа связанных аминокислот в исследуемых объектах.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Седова Л. С., Руш В. А. Изменение свободных аминокислот при созревании и хранении соленой сибирской ряпушки. «Рыбное хозяйство», 1973, № 3, с. 77—79.

Габриэльянц М., Окулевич Л. Изменение содержания свободных аминокислот при производстве корейки копчено-запеченой. «Мясная индустрия СССР», 1970, № 11, с. 37—38.

Лапшин И. И., Родина Т. Г. Свободные аминокислоты рыбных консервов. «Рыбное хозяйство», 1970, № 6, с. 64—66.

Clen Lan-Bo, Issenberg, P. Interaction of some wood smoke components with E-aminogroup in proteins. J. Agr. Food Chem., 1972, 20, 6, p. 1113—1115.

INVESTIGATION OF THE CONTENT OF FREE AMINO ACIDS IN COLD-SMOKED MACKEREL WITH REGARD TO SMOKING METHODS

Kurko V. I., Ionas G. P., Klunova S. M.

Summary

The content of free amino acids in cold-smoked mackerel after 2 months of storage is reduced, on the average, by 10—20% as compared to the control samples of salted and dry-cured fish stored under the same conditions. The difference in the content of free amino acids in the experimental and control samples cold-smoked with the Vahtol preparation is smaller than in similar samples cold-smoked with the MINH preparation, but it is still obscure to judge which preparation should be given preference for.

Том 139 | Труды Всесоюзного научно-исследовательского института морского рыбного хозяйства и океанографии (ВНИРО) | 1979

УДК 664.951.002.5:664.951.3

ЛАБОРАТОРНОЕ УСТРОЙСТВО, МОДЕЛИРУЮЩЕЕ ГЕНЕРАЦИЮ КОПТИЛЬНОГО ДЫМА И ПРОЦЕСС КОПЧЕНИЯ РЫБЫ

В. И. Курко, Т. И. Гущина

Многие вопросы химизма и механизма копчения либо мало, либо вообще не изучены. В частности, не исследованы механизм и химизм осаждения дисперсионной среды и дисперсной фазы (каждой в отдельности) дыма на рыбу при различных температурных и влажностных условиях и в зависимости от физического состояния самого продукта. Не совсем ясна проблема возникновения в копченостях специфического аромата и вкуса. Требуют основательных исследований очистка дыма от балластных и токсических примесей, химический состав дыма (с учетом всех его составных частей), нормы выхода технологического дыма при различных способах его образования, породы и степени измельчения, влажности древесины и других факторов, утилизация дыма, выбрасываемого из коптильных печей в атмосферу и др.

Для совершенствования технологии копчения очень важно знать степень участия каждой из основных частей дыма в копчении. Этот вопрос можно было бы решить обработкой опытных образцов раздельно фазой частиц и паровой фазой дыма с последующим сравнением состава и количества коптильных компонентов, попавших на опытные образцы обеих экспериментальных серий, а также созданием устройства, моделирующего процесс копчения.

Такое устройство должно быть достаточно универсальным (чтобы можно было проводить различные эксперименты), по возможности несложным при эксплуатации и легко очищающимся перед повторными экспериментами. Эти условия в основном и определили материал установки — стекло.

Предъявленным требованиям в достаточной степени отвечает устройство (рис. 1) для обработки опытных и контрольных образцов как цельным дымом, так и одной паро-газовой фазой дыма.

В дымогенератор устройства *1*, выполненный из жаростойкого стекла, вводят каждый раз одно и то же количество одних и тех же опилок, предварительно просеянных через сита определенных номеров и подсушенных до определенной степени влажности. Скорость просасывания воздуха через корпус дымогенератора, имеющего постоянный диаметр (как рабочий экземпляр, так и несколько запасных), также должна быть постоянной. Все это способствует получению воспроизводимых показателей образующего дыма.

Нивелировать изменения в составе генерируемого дыма позволяет также прием, предусмотренный самой схемой устройства. Периодически меняя положение крана *3*, направляют поток коптильной среды поочередно через равные промежутки времени в склянки *5, 6* и т. д. до окончания работы дымогенератора.

При достаточно частой перемене направления потока дыма (в случае необходимости — через каждые 1—2 *мин*) достигается поступление в обоих направлениях практически одинакового по исходному составу дыма.

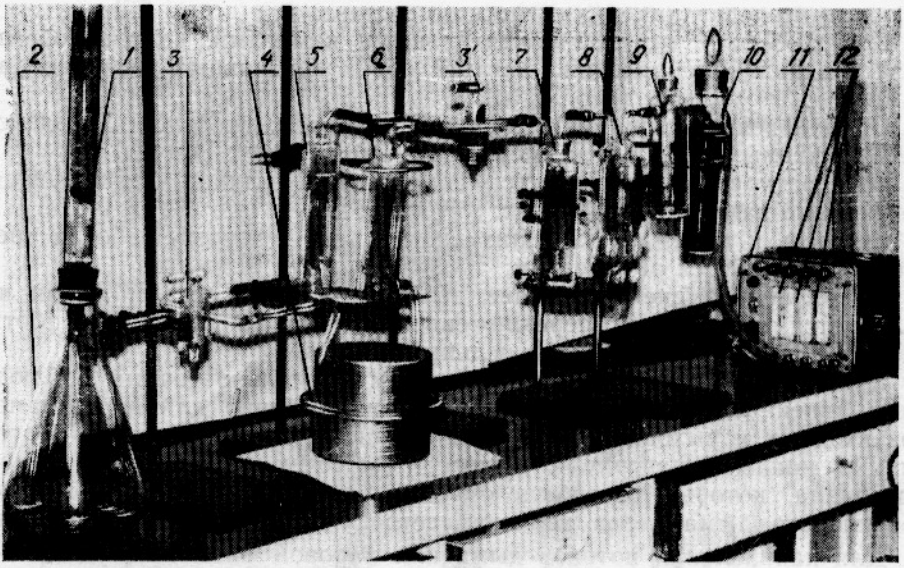


Рис. 1. Устройство для изучения процесса сорбции рыбой компонентов паровой и капельной фаз:
1 — дымогенератор; *2* — промежуточный сосуд; *3* — трехходовые краны; *4* — фильтр; *5* и *6* — коптильные камеры; *7—9* — поглотительные склянки; *10* — сосуд с активированным углем и безводным хлористым кальцием; *11* — аспиратор; *12* — ротаметры.

Аналогичный результат может быть достигнут разделением потока исходного дыма в точке *3* на два направления. Такой вариант был применен в одной из зарубежных работ, но он требует четкой синхронизации работы засасывающих вентиляторов, обеспечивающих поток дыма в каждом из двух направлений, что обычно трудоемко.

Дымогенератор соединен с промежуточным сосудом *2*, служащим держателем дымогенератора.

Для очистки дисперсионной среды (паровой фазы) коптильного дыма от дисперсной фазы (фазы частиц) служит фильтр *4*.

Обычно используют осаждение дисперсной фазы в электрическом поле высокого напряжения. Однако при этом способе очистки паровой фазы возможно «проскакивание» некоторой части мельчайших коллоидных частиц дыма через осаждающее устройство. Поэтому при исследованиях необходимо контролировать полноту очистки паровой фазы от фазы частиц.

На полноту осаждения дисперсной фазы дыма очистительными устройствами указывают:

1) отсутствие в образцах, обработанных паровой фазой дыма, кислот жирного ряда с числом углеродных атомов C_5 и более;

2) наличие в конденсате паров дыма лишь следов (по сравнению с их содержанием в дисперсной фазе) соединений типа диметиловых эфиров пирогаллола и 3,4-бензпирена;

3) отсутствие в потоке коптильной среды, прошедшей очистительное устройство, эффекта Тиндаля.

Более надежен по сравнению с электрофильтром способ пропускания исходного дыма через фильтры из ткани Петрянова. При этом на фильтре остается дисперсная (капельно-жидкая) фаза дыма, и из него выходит паровая фаза (дисперсионная среда), которой можно либо обрабатывать опытные образцы, либо собирать в ловушках для последующего исследования ее химического состава.

Сосуды *5* и *6*, служащие коптильными камерами, должны обеспечивать одинаковые условия контакта обеих коптильных сред с образцами.

Одинаковой должна быть не только продолжительность воздействия изучаемых сред, но и следующие параметры:

температура, что достигается помещением склянок, имитирующих коптильные камеры, в термостат;

скорость и объем проходящих «коптильные камеры» рабочих сред, что контролируется ротаметром;

возможное изменение состава дыма в процессе его генерации нивелируется переменным переключением потока на камеру обработки парами и на камеру обработки цельным дымом.

Камеры должны быть выполнены с максимально точным соблюдением линейных размеров каждой детали, особенно длины и диаметров входных и выходных трубок. В склянках должно быть 3—4 стеклянных наплыва наверху и внизу для сеточек из некоррозируемого материала, которые способствуют более равномерному прохождению коптильного дыма через верхнюю сеточку, где размещены образцы.

Для направления потоков дыма или паровой фазы в сосуды *5* и *6* служат трехходовые краны *3* и *3'* (см. рис. 1).

Коптильные компоненты улавливаются поглотительными или газопромывными склянками *7, 8, 9,* газы CO, NO, NO_2 поглощаются активированным углем и безводным хлористым кальцием, которыми заполнены сосуды *10* (см. рис. 1).

Коптильный дым (или его паровая фаза) просасывается через систему склянок при помощи аспиратора (модели 822) *11,* позволяющего варьировать скорость прохождения рабочей (коптильной) среды через устройство от 0,1 до 20 *л/мин;* скорость контролируется ротаметрами *12.*

Установку можно использовать для модельных экспериментов по различной тематике, внося в устройство те или иные изменения и дополнения (рис. 1 и 2).

Исследование механизма и химизма осаждения паровой и капельно-жидкой фаз на рыбе в процессе копчения (см. рис. 1).

На участке *2—5* устанавливают коллектор дыма, который вместе с деталями *4—6* помещают в термостат для разделения обеих фаз и осаждения их на рыбе в строго идентичных условиях, а также для устранения конденсации влаги на фильтровальной ткани Петрянова.

Исследование химического состава коптильного дыма в зависимости от различных факторов и условий его образования. Устройство состоит из дымогенератора *1,* холодильника Либиха *2,* приемной колбы *3,* поглотительных склянок *4—6,* аспиратора *7,* поглотительной склянки *8* — для контроля полноты поглощения дыма (см. рис. 2 *а*).

Исследование химического состава дисперсионной среды (паровой фазы) коптильного дыма. Устройство состоит из дымогенератора *1,* промежуточной склянки *2,* фильтра *3,* поглотительных склянок *4—6,* аспиратора *7* (см. рис. 2 *б*).

Изучение степени очистки дыма от полициклических ароматических углеводородов пропусканием дыма через «водный затвор». Устройство состоит из дымогенератора *1,* промежуточной склянки *2,*

склянки Тищенко *3*, поглотительных склянок *4—6*, заполненных циклогексаном, аспиратора *7* (рис. 2 *в*).

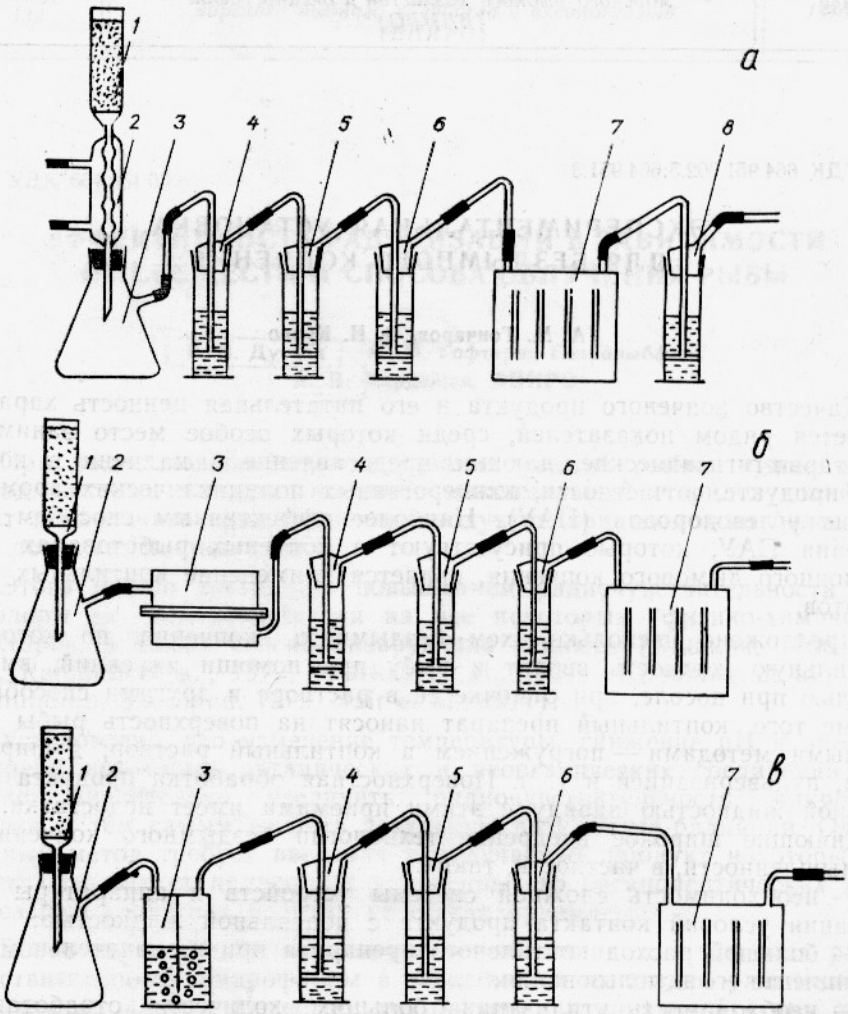


Рис. 2. Примеры видоизмененных схем устройства: *а* — для исследования химического состава дыма; *б* — для определения состава дисперсной среды дыма; *в* — определение степени очистки технологического дыма от полициклических ароматических углеводородов (обозначения в тексте).

Испытание устройства показало, что все детали на шлифах и участки соединения резиновыми трубками обеспечивали необходимую герметичность, процесс горения-тления в дымогенераторе протекал равномерно, все компоненты дыма полностью сорбировались поглотительными и газопромывными склянками.

A PILOT UNIT MODELLING GENERATION OF SMOKE AND FISH-SMOKING PROCESS

Kurko V. I., Gushchina T. I.

Summary

The principle parts of the pilot unit designed (a smoke generator and chambers) are made of glass. The unit may be used for modelling expeniments on fish smoking and obtaining data on the extent of penetration of smoke liquid into the body of fish and on changes in the chemical composition of fish occurred as a result of cold and hot smoking treatment.

Том 139 | Труды Всесоюзного научно-исследовательского института морского рыбного хозяйства и океанографии (ВНИРО) | 1979

УДК 664.951.002.5:664.951.3

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ БЕЗДЫМНОГО КОПЧЕНИЯ

А. М. Гончаров, В. И. Курко

Качество копченого продукта и его питательная ценность характеризуется рядом показателей, среди которых особое место занимают санитарно-гигиенические, дающие представление о наличии в копченом продукте, в частности, канцерогенных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Наиболее эффективным способом устранения ПАУ, которые присутствуют в копченых рыботоварах традиционного дымового копчения, является применение коптильных препаратов.

Предложено несколько схем бездымного копчения, по которым коптильную жидкость вводят в рыбу при помощи инъекций, вместе с солью при посоле, при отмочке ее в растворе и другими способами. Кроме того, коптильный препарат наносят на поверхность рыбы различными методами — погружением в коптильный раствор, душированием, пульверизацией и т. п. Поверхностная обработка продукта коптильной жидкостью наряду с этими приемами имеет недостатки, затрудняющие широкое внедрение технологии бездымного копчения в промышленности, в частности, такие:

— необходимость сложной системы устройств и аппаратуры для создания условий контакта продукта с коптильной жидкостью;

— большой расход коптильного препарата при незначительном коэффициенте его использования;

— необходимость утилизации больших количеств отработанной коптильной жидкости.

Рациональным способом применения коптильного препарата является тонкое диспергирование его в коптильной камере. Такой способ бездымного копчения рыбы может оказаться оптимальным в технологическом отношении в силу того, что характер и направление диффузии коптильных компонентов при этом способе аналогичны процессам, происходящим при традиционном дымовом копчении.

В предлагаемой работе описана экспериментальная установка, предназначенная для исследования и разработки оптимальных режимов горячего копчения рыбы с применением коптильных препаратов в диспергированном виде. При помощи этой установки предполагается детально изучить сорбцию коптильных компонентов (фенолов, карбонильных соединений, кислот и т. д.), зависимость окраски на поверхности тела рыбы при копчении от температурного режима обработки, относительной влажности рабочей среды, скорости движения воздушного потока, а также зависимость сорбции коптильных компонентов и окраски рыби от концентрации коптильной среды в камере (т. е. от количества диспергированного препарата) и способа создания тумана коптильной жидкости.

Экспериментальная коптильная установка (рис. 1) состоит из коптильной камеры *11*, вентилятора *1*, электрокалорифера *5*, камеры смешения *6*, парогенератора *9*, воздуховодов *3*, регулирующих заслонок *2*, системы автоматики и контроля.

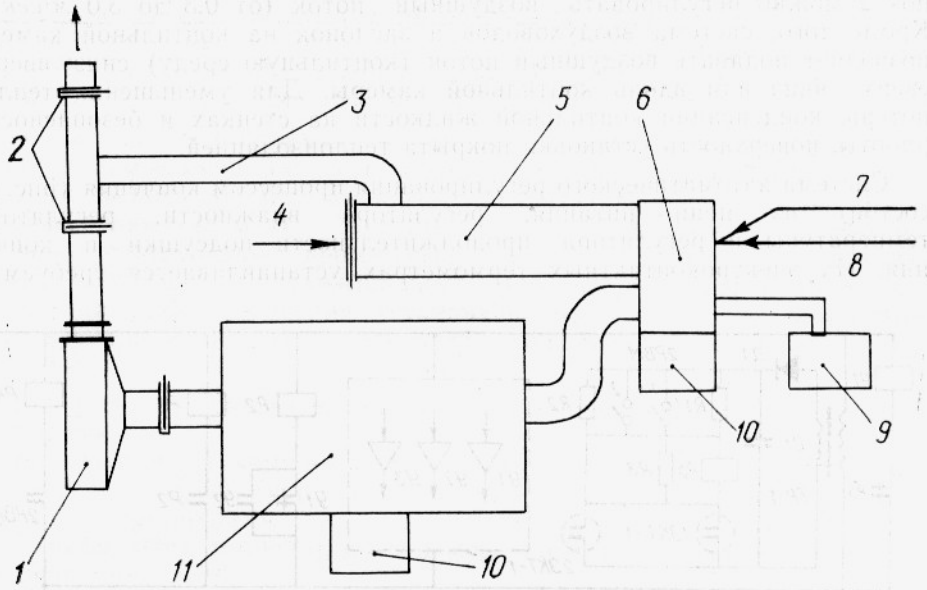


Рис. 1. Схема экспериментальной коптильной установки:
1 — вентилятор; *2* — заслонки; *3* — воздуховод; *4* — свежий воздух; *5* — электрокалорифер; *6* — камера смешения; *7* — коптильная жидкость; *8* — сжатый воздух; *9* — парогенератор; *10* — приставка для распылительного устройства; *11* — коптильная камера.

Коптильная камера прямоугольного сечения снабжена жалюзи для равномерного распределения воздушного потока. Дверцы на передней стенке служат для ее герметизации в период копчения. При помощи приставки *10* к низу камеры присоединяется аппарат для механического диспергирования коптильной жидкости в камеру. Рыбу развешивают на прутках, причем она может быть ориентирована к воздушному потоку как спинкой или брюшком, так и боком.

Вентилятор создает движение воздушного потока или коптильной среды со скоростью до 3 *м/сек*.

Конструкция электрокалорифера позволяет пропускать коптильную среду через отсек с нагревательными элементами (нихромовая спираль) или, минуя их, через дополнительный канал. Максимальная мощность нагревательных элементов калорифера, обеспечивающая прогрев воздушного потока до 160°С, равна 18 *квт*.

В камере *6* смешивается прогретый воздушный поток или рециркулированная коптильная среда с диспергированной коптильной жидкостью. В нижней части камеры смешения расположена приставка *10* для диспергирования коптильной жидкости механическим способом. Коптильная жидкость попадает в центр опрокинутого вращающегося конуса и сбрасывается в диспергированном виде с его краев под действием центробежных сил в камеру смешения. Для более тонкого диспергирования применяют пневматический распылитель, который связан с емкостью для коптильной жидкости и компрессором. Пневматический распылитель соединяется с камерой смешения через специальные окна, имеющиеся в ее стенках.

Парогенератор *9* обеспечивает заданную в установке влажность. Мощность нагревательных элементов парогенератора 1,8 *квт*.

Коптильная камера, вентилятор, электрокалорифер и камера смешения связаны системой воздуховодов, которая позволяет использовать коптильную среду как однократно, так и многократно (применяя рециркуляцию). Изменяя сечение воздуховодов с помощью заслонок 2 можно регулировать воздушный поток (от 0,3 до 3,0 *м/сек.*). Кроме того, система воздуховодов и заслонок на коптильной камере позволяет подавать воздушный поток (коптильную среду) снизу вверх, сверху вниз или вдоль коптильной камеры. Для уменьшения теплопотерь, конденсации коптильной жидкости на стенках и безопасности работы, поверхность установки покрыта теплоизоляцией.

Система автоматического регулирования процессом копчения (рис. 2) состоит из цепи питания, регулятора влажности, регулятора температуры и регулятора продолжительности подсушки и копчения. На электроконтактных термометрах устанавливается требуемая

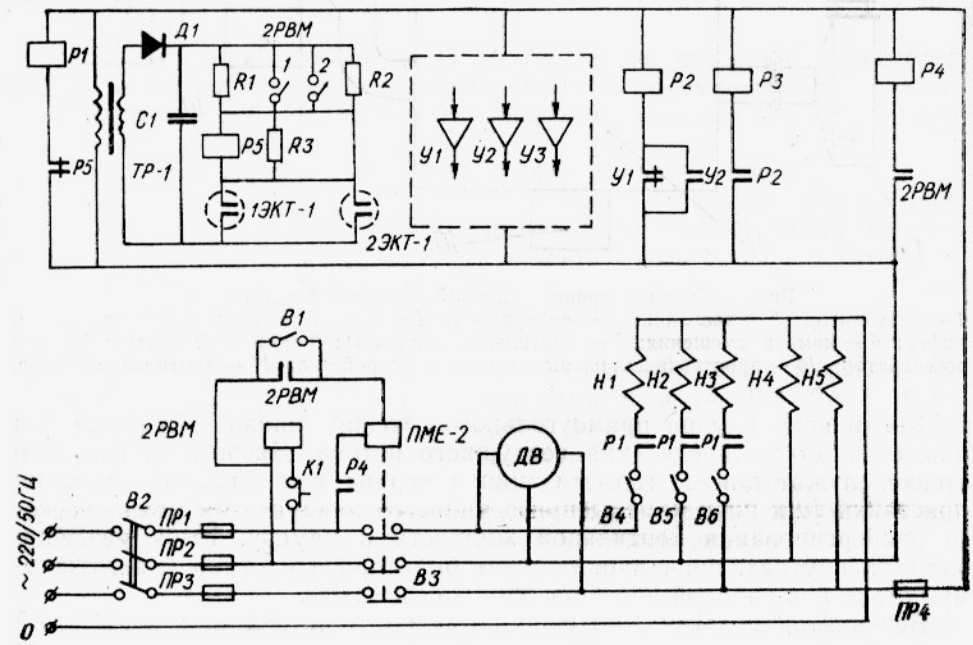


Рис. 2. Принципиальная электрическая схема коптильной установки (*1* и *2* — замкнутые контакты).

температура: на первом ЭКТ-1 — подсушки, а на втором — собственно копчения. Автоматическими выключателями В4, В5, В6 включаются нагревательные элементы Н1, Н2, Н3 электрокалорифера. Установка начинает работать при замкнутом контакте *1* в реле времени 2РВМ, через который срабатывает магнитный пускатель ПМЕ-2, замыкая линию В3. При достижении заданной температуры ртутный столбик с подвижным контактом первого ЭКТ-1 срабатывает реле Р5, которое своим нормальнозамкнутым контактом размыкает цепь реле Р1 и отключает нагревательные элементы Н1, Н2, Н3. При размыкании контакта в термометре первого ЭКТ-1 цепь срабатывает в обратном порядке и нагревательные элементы вновь отключаются. Контакт *2* реле 2РВМ обеспечивает работу установки в новом температурном режиме. При замкнутом контакте *2* реле 2РВМ через электроконтактный термометр второго ЭКТ-1, реле Р5 и Р1 поддерживается определенная температура копчения. Выключателями В2 и В3 вклю-

чают нагревательные элементы Н4 и Н5 парогенератора. На вторичном приборе устанавливается с помощью задатчика требуемая относительная влажность воздуха в камере копчения. По достижении заданной относительной влажности контакт У1 позиционного регулирующего устройства разомкнет цепь реле Р2, которое перекроет доступ пара от парогенератора в коптильную камеру и, открыв заслонку на парогенераторе, обеспечит выброс избытка пара в атмосферу.

Замыкание или размыкание контакта *1* реле времени 2РВМ приводит к замыканию или размыканию цепи пускателя ПМЕ-2, через который включается или выключается двигатель вентилятора ДВ и нагревательные элементы. Контакт *2* реле 2РВМ служит для перехода через определенный промежуток времени с режима подсушки на режим копчения. Продолжительность работы установки и время перехода на режим копчения устанавливается на часовом механизме реле времени 2РВМ. Включить установку, минуя реле 2РВМ, позволяет тумблер В1.

Контроль за процессом копчения осуществляется следующими приборами:

термопарами в комплекте с электронным регистрирующим потенциометром ППС-09 (установка оборудована двумя потенциометрами и семью термопарами, пять из которых контролируют температуру тела рыбы, одна температуру в камере копчения и одна температуру в камере смешения);

электронным автоматическим психрометром ПЭ (с автоматическим регистрирующим мостом КСМ-3), позволяющим контролировать и регулировать относительную влажность в установке в пределах от 20 до 100%;

полупроводниковым анемометром, датчик которого вводится через отверстия в дверцах камеры;

дистанционным самопишущим термометром «Тейлор», датчик которого расположен на входе в коптильную камеру.

Температуру внутри камеры измеряют двумя ртутными термометрами. Для определения соотношения коптильных компонентов в камере в процессе копчения предусмотрено присоединение к камере аспираторного устройства и промывных склянок для отбора проб коптильной среды.

Порядок работы установки. В предварительно прогретой до 80—100°С установке размещают объекты исследования (модели или рыба). К рыбе присоединяют термопары, после чего камеру герметизируют и включают установку. Температуру рабочей среды, скорость воздушного потока, влажность воздуха в камере и количество диспергируемого препарата задают при помощи системы автоматического регулирования в зависимости от условий, при которых проводят копчение.

После пуска установки автоматически включаются нагревательные элементы калорифера и температура в камере поднимается до заданной. Одновременно начинается распыление коптильной жидкости, которое длится либо до конца копчения, либо прекращается в требуемое время. В зависимости от условий эксперимента коптильный препарат диспергируется механическим или пневматическим способом в коптильную камеру или в камеру смешения. По окончании копчения нагреватели автоматически отключаются и продукт охлаждается в воздушном потоке.

Возможен вариант работы установки, по которому после пуска в течение определенного времени рыба подсушивается при температуре 40—80°С. Затем происходит автоматический переход на режим

копчения и только тогда начинается диспергирование коптильной жидкости. Далее процесс протекает по описанной выше схеме.

Для определения равномерности распределения коптильных компонентов в объеме коптильной камеры, а также определения изменения их сорбции в процессе копчения при различной температуре и скорости движения воздушного (коптильного) потока на установке была поставлена серия экспериментов на моделях, представляющих собой проницаемую колбасную оболочку, заполненную 60—80 *мл* дистиллированной воды. Применение моделей упрощает сбор коптильных компонентов (Курко, 1960; Скачков, 1966).

Модели помещают в закрытую теплоизолированную кассету, имеющую семь ячеек в виде полых цилиндров, в которых модели могут свободно перемещаться и выдвигаться в камеру и убираться обратно, в результате чего прекращается контакт модели с коптильной средой. Кассету с моделями закрепляют в камере так, чтобы выдвинутая из нее модель фиксировалась в центре. Модели поочередно выдерживают в коптильной камере в период копчения определенное время, затем герметизируют в ячейках кассеты. По окончании процесса содержимое водных моделей переносят в мерные цилиндры и доводят объем до первоначального, после чего определяют оптическую плотность и pH.

Оптическую плотность содержимого водных моделей на разных этапах технологического процесса можно определить колориметрированием после проведения цветной реакции с 4-аминоантипирином (Базарова, 1978). Данный тест позволяет говорить об относительных изменениях концентрации фенольных соединений, сорбируемых моделями при различных режимах обработки.

По величине плотности содержимого водных моделей на спектрофотометре можно судить об изменениях концентрации суммарного количества веществ, сорбируемых моделями (Алтуфьева, Соколова, 1971; Лизогуб, 1964), а по изменению pH содержимого водных моделей — косвенно судить об изменении содержания сорбируемых кислот.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Курко В. И. Физико-химические и химические основы копчения. М., «Пищепромиздат», 1960, с.

Скачков В. П. Фенолы и карбонильные соединения в объектах, моделирующих рыбу, при дымовом и бездымном копчении. Изв. ВУЗов. «Пищевая технология», 1966, т. 3, с. 59—62.

Базарова К. И. Метод количественного определения общего содержания фенольных веществ в колбасных изделиях. «Мясная индустрия» СССР», 1978, № 1, с. 33.

Алтуфьева К. А., Соколова О. М. Оценка качества мороженой рыбы по содержанию летучих карбонильных соединений. «Рыбное хозяйство», 1971, № 5, с. 64.

Лизогуб А. П. Спектральный анализ в органической химии. Изд-во «Техника», 1964, с. 362.

A PILOT FISH-SMOKING UNIT

Goncharov A. M., Kurko V. I.

Summary

Using the pilot smoking unit designed it is possible to investigate the smoking process with dispersed smoking preparations. The unit is automatically controlled. Some possible ways of determining the uniformity of the distribution of the smoking medium in the smoking chamber and sorption of smoking components with aquatic models under various experimental conditions are discussed.

Том 139 | Труды Всесоюзного научно-исследовательского института морского рыбного хозяйства и океанографии (ВНИРО) | 1979

УДК 664.951.039

ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАДУРИЗАЦИИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СВЕЖЕСТИ И СПОСОБА ОБЛУЧЕНИЯ РЫБЫ

Е. Н. Дутова, М. М. Гофтарш, Гипрорыбфлот
А. В. Кардашев, ВНИРО

При радиационном консервировании свежей рыбы нужен такой метод, который позволит получить максимальный стерилизующий эффект и увеличить срок хранения продуктов при возможно более низких дозах гамма-радиации.

Этого можно достигнуть повышением радиочувствительности микрофлоры за счет воздействия на нее некоторых физико-химических факторов, а также сенсибилизирующих веществ (Кашкин, 1960; Faizur, Rahman et al., 1972; Farkas et al., 1967; Kirschner et al., 1970; Mohunddin, Skoropad, 1972, Nair et al., 1971).

Установлено, что изменение температуры, снижение pH и внесение в среду некоторых органических и неорганических соединений позволяет значительно увеличить радиочувствительность микроорганизмов и тем самым снизить летальную дозу гамма-радиации. Однако данный метод требует введения в облучаемый продукт некоторых веществ, что может привести к изменению его органолептических и питательных свойств и поэтому не всегда приемлемо.

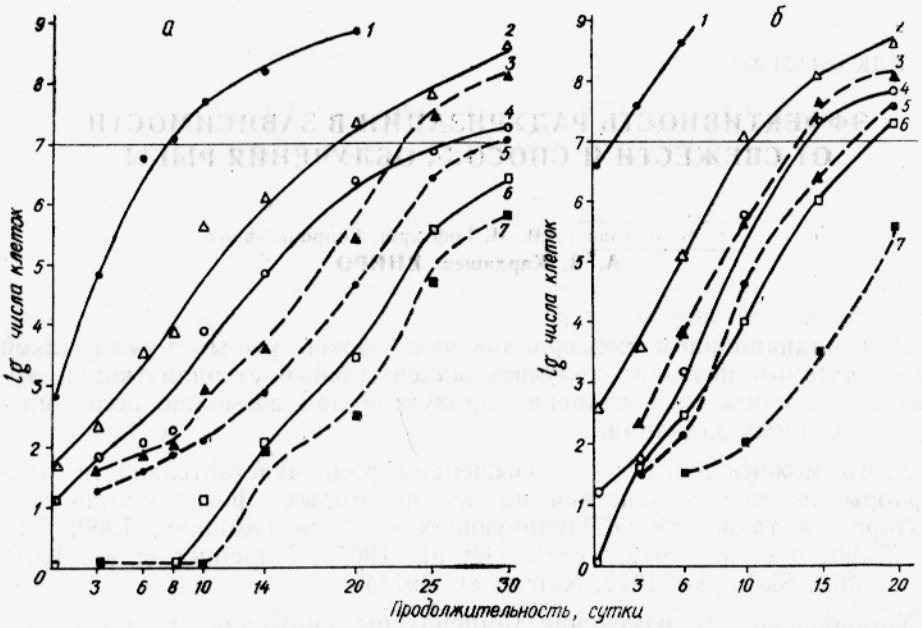
Более перспективно использование естественного изменения радиочувствительности микрофлоры в зависимости от стадии развития бактериальных клеток. Известно, что бактерии в начальной стади своего развития (в лаг-фазе) более чувствительны к воздействию внешних факторов, в том числе и к действию ионизирующей радиации (Szilvinyi, A., Frimmel, F.).

Учитывая это, можно предположить, что повторное облучение сохранившихся после первого облучения продукта и готовых к размножению бактериальных клеток, подобно процессу тиндализации, приведет к интенсивному их уничтожению (Liston, Matches, 1968).

Для оценки возможности снижения суммарной дозы при повторном облучении были поставлены специальные опыты с рыбным фаршем, приготовленным в асептических условиях из карпа и леща, характеризовавшихся различной первоначальной обсемененностью: $7{,}1\times10^2$ и $3{,}5\times10_2$ клеток/*г*. После расфасовки в закрытые стеклянные сосуды, фарш облучали при помощи лабораторной гамма-установки РХ-30 и испытывали действие одноразовых (0,2, 0,3, 0,4 *Мрад*) и кратных (0,1+0,1; 0,1+0,2; 0,2+0,2 *Мрад*) доз гамма-радиации.

Повторное облучение дозами 0,1 и 0,2 *Мрад* проводили на 3—6-е сутки после первого облучения, в начале размножения остаточной микрофлоры. Контрольные и облученные образцы хранили при температуре 0°С, наблюдая за развитием микрофлоры.

Полученные данные (рисунок) свидетельствуют о том, что при повторном облучении уровень остаточной микрофлоры в продукте снижается значительнее, чем при одноразовом той же интегральной дозой, причем более низкая обсемененность кратно облученных образцов сохраняется на всем протяжении хранения.



Динамика развития микроорганизмов в рыбном фарше из карпа (*а*) и леща (*б*), подвергнутом кратному и одноразовому облучению и хранящемся при температуре 0°С; дозы облучения: *1* — контроль; *2* — 0,2; *3* — 0,1+0,1; *4* — 0,3; *5* — 0,1+0,2; *6* — 0,4; 7—0,2+0,2 *Мрад*).

Образцы, подвергшиеся повторному облучению, вследствие более низкого уровня остаточной микрофлоры хранились дольше, чем образцы, облученные той же интегральной дозой один раз (табл. 1).

Таблица 1

Сроки хранения облученного фарша до наступления бактериальной порчи (в сутках)

Дозы облучения, Мрад.	Начальная обсемененность, *кл/г*		Дозы облучения, Мрад.	Начальная обсемененность, *кл/г*	
	карп — $7{,}1\times10^2$	лещ — $3{,}5\times10^6$		карп — $7{,}1\times10^2$	лещ — $3{,}5\times10^6$
0,0	7,5	1,5	0,3	26	14,5
0,2	19	10,0	0,1+0.2	29	17,5
0,1+0,1	23	14,0	0,4	>30 *	18,0
			0,2+0,2	30 **	20 ***

* Максимальный уровень обсемененности — $2{,}5\times10^6$.
** » — $6{,}3\times10^5$.
*** » — $3{,}9\times10^5$.

Как видно из таблицы, срок хранения фарша, приготовленного из карпа и облученного дозой 0,2 *Мрад*,— 19 суток, облученного дозой 0,1+0,1 Мрад,— 23 суток. Фарш, приготовленный из леща и облученный дозой 0,1+0,1 *Мрад*, — 14 суток. Кратное облучение дозами 0,1+0,1 *Мрад* оказалось практически эквивалентным одноразовому облучению дозой 0,3 *Мрад*, а облучение дозами 0,1+0,2 *Мрад* — облу-

Таблица 2

Динамика развития микроорганизмов (клеток на 1 *г*) в рыбном фарше после радиационной обработки

Доза облучения, *Мрад*	Срок хранения фарша до облучения, сутки	Исходный	Продолжительность хранения, сутки							
			3	6	8	10	14	20	25	30
0	1	$9{,}7\times10^{2}$	$9{,}0\times10^{4}$	$7{,}3\times10^{6}$	$1{,}2\times10^{7}$	$1{,}6\times10^{8}$	$8{,}2\times10^{8}$			
0,1	1	$1{,}2\times10^{2}$	$4{,}8\times10^{3}$	$8{,}3\times10^{4}$	$4{,}2\times10^{5}$	$3{,}1\times10^{6}$	$7{,}0\times10^{6}$	$6{,}8\times10^{7}$	$4{,}5\times10^{8}$	
	3	$6{,}1\times10^{3}$	$8{,}3\times10^{4}$	$8{,}0\times10^{5}$	$6{,}3\times10^{6}$	$1{,}0\times10^{7}$	$9{,}2\times10^{7}$	$6{,}5\times10^{8}$	$1{,}4\times10^{9}$	
	5	$1{,}4\times10^{4}$	$1{,}4\times10^{5}$	$5{,}2\times10^{6}$	$1{,}2\times10^{7}$	$8{,}0\times10^{7}$	$4{,}2\times10^{8}$			
0,2	1	70	$1{,}9\times10^{2}$	$3{,}0\times10^{3}$	$5{,}6\times10^{3}$	$5{,}2\times10^{5}$	$1{,}4\times10^{6}$	$2{,}1\times10^{7}$	$6{,}2\times10^{7}$	$3{,}2\times10^{8}$
	3	$1{,}0\times10^{2}$	$7{,}6\times10^{3}$	$5{,}0\times10^{4}$	$3{,}1\times10^{5}$	$3{,}2\times10^{6}$	$1{,}2\times10^{7}$	$1{,}8\times10^{8}$	$9{,}1\times10^{8}$	
	5	$4{,}1\times10^{3}$	$1{,}4\times10^{5}$	$2{,}8\times10^{6}$	$7{,}8\times10^{6}$	$2{,}4\times10^{7}$	$2{,}5\times10^{8}$			
0,3	1	12	60	95	$1{,}7\times10^{2}$	$7{,}2\times10^{3}$	$6{,}6\times10^{4}$	$1{,}2\times10^{6}$	$8{,}4\times10^{6}$	$2{,}4\times10^{7}$
	3	89	$7{,}8\times10^{2}$	$2{,}4\times10^{3}$	$1{,}4\times10^{4}$	$1{,}2\times10^{5}$	$8{,}0\times10^{5}$	$4{,}2\times10^{6}$	$6{,}2\times10^{7}$	
	5	$1{,}0\times10^{2}$	$2{,}2\times10^{3}$	$8{,}6\times10^{3}$	$5{,}6\times10^{4}$	$8{,}4\times10^{4}$	$6{,}8\times10^{5}$	$8{,}2\times10^{6}$	$7{,}0\times10^{7}$	
0,4	1	0	0	0	0	16	$1{,}0\times10^{2}$	$3{,}1\times10^{3}$	$4{,}0\times10^{5}$	$3{,}4\times10^{6}$
	3	0	0	0	0	82	$5{,}4\times10^{2}$	$6{,}4\times10^{3}$	$8{,}2\times10^{5}$	$7{,}6\times10^{6}$
	5	0	0	$4{,}3\times10^{2}$	$8{,}0\times10^{2}$	$4{,}2\times10^{3}$	$1{,}4\times10^{5}$	$3{,}2\times10^{6}$	$7{,}6\times10^{6}$	$3{,}4\times10^{7}$

чению дозой 0,4 *Мрад*. Следовательно, повторное гамма-облучение позволяет при умеренной интегральной дозе значительно снизить уровень остаточной микрофлоры и увеличить срок хранения продукта, а для достижения нужного срока хранения использовать меньшую, чем при одноразовом облучении, интегральную дозу.

Как видно из приведенных данных, срок хранения продукта зависит не только от способа облучения, но и от уровня бактериальной обсемененности продукта до облучения. Так, при равных дозах облучения рыба с исходной обсемененностью $7{,}1 \times 10^2$ клеток/*г* хранилась почти вдвое дольше, чем рыба, обсемененная $3{,}5 \times 10^6$ клеток на 1 *г*.

Была поставлена специальная серия опытов. Для достижения различного исходного уровня обсемененности фарш, приготовленный из свежего карпа, хранили при 0° в течение 5 суток. За это время в нем плавно нарастала психрофильная микрофлора.

Образцы с различной обсемененностью облучали сразу после приготовления фарша, после трех и пяти суток хранения дозами: 0,1; 0,2; 0,3 и 0,4 *Мрад*.

Из данных, представленных в табл. 2, видно, что степень свежести фарша и его первоначальная микробиальная обсемененность отражаются на количестве остаточной микрофлоры, которая влияет на сроки хранения облученного продукта.

В табл. 3 приведены данные о сроках хранения образцов.

Таблица 3

Сроки хранения облученного фарша в зависимости от степени свежести

Дозы облучения, *Мрад*	Время хранения фарша до облучения, сутки		
	1	2	3
0,0	7,5	—	—
0,1	15	10	9
0,2	18	14	10
0,3	28	22	20
0,4	30	30	26

Из табл. 3 следует, что для сохранения свежего рыбного фарша в течение, например, 14—15 суток требуется доза 0,1 *Мрад*. Чтобы достигнуть того же эффекта при облучении фарша, пролежавшего при 0°С до обработки 3 суток, необходима доза уже 0,2 *Мрад*. Рыбный фарш, облученный дозой 0,2 *Мрад* сразу после приготовления, хранится 18 суток, а облученный той же дозой спустя 5 дней после приготовления — только 10 суток и качество его значительно хуже.

Из этого следует, что на гамма-радиационную обработку целесообразно направлять рыбу как можно более свежую, сразу после ее вылова. Поэтому гамма-облучение эффективнее проводить прямо на борту промыслового судна.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Доказана возможность существенного повышения эффективности радуризации рыбы при помощи способа повторного облучения с использованием возможно более свежего сырья, направляемого на радиационную обработку.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Кашкин Е. П. Влияние длительного воздействия некоторых химических и физических факторов на радиочувствительность микроорганизмов. «Микробиология», 1960, т. 29, вып. 5, с.

Faizur Rahman A. T. M., Siddiqui, A. K., Amin, M. R. Microbiological problems in food irradiation and radiosensitization. Nucleus, 1972, 9, N 1—2.

Farkas, Y., Kiss J., Andrassy E. Reduction of radiation dose requirements of foods by additives. Microbiol. Probl. Food Preservat. Irradiat. Vienna, 1967.
Kirschner, L., N. Citei, A. Levitzni, M. Anbar. The effect of copper on the radiosensitivity of bacteria. Int. Radiat. Biol. 1970, No. 7, N 1.
Liston, I, J. R. Matches. Ein-ud mehrfache Bestrahlungsdosen der bei Pasteurisierung von marinen Nahrungsmitteln. Food Technol., 1968, 22, N 7.
Mohyuddin Mirza, W. P. Skoropad. Sensitization of Aspergillus flavus spores to gamma radiation by halogens. Can. J. Bot., 1972, 50, N 7.
Nair, C. K. Krishnan, A. K. Pilgackar, D. C. Pradhan., A. Sreenivasan. Mechanism of radiosensitization in microorganisms. Basic Mech. Radiat. Biol. and Med. Proc. Symp. New Delhi, 1971. Bombay, 1971.

EFFECT OF RADURIZATION IN RELATION TO THE EXTENT OF FRESHNESS OF FISH AND METHOD OF IRRADIATION

Dutova E. N., Goftarsh M. M., Kardashev A. V.

Summary

The experiments with single and multiple irradiation treatments show that as a result of the application of multiple doses the level of risidual microbial flora becomes lower in fish as compared to cases where the product was irradiated once with the same integral dose. A sample of fresh fish was effectively preserved with gamma irradiation.

Том 139 | Труды Всесоюзного научно-исследовательского института морского рыбного хозяйства и океанографии (ВНИРО) | 1979

УДК 664.951.03:664.951.5

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ХРАНЕНИЯ ОБЛУЧЕННЫХ ПРЕСЕРВОВ ПРИ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Е. Н. Дутова, М. М. Гофтарш, Гипрорыбфлот
А. В. Кардашев, ВНИРО

Как известно, пресервы из кильки хранят обычно при температуре, близкой к 0°С. Низкая температура — один из факторов, тормозящих развитие микрофлоры, вызывающей порчу пресервов. Нарушение температурного режима хранения вызывает бомбаж пресервов, резкое ухудшение их качества.

Было установлено, что гамма-облучение уменьшает обсемененность (особенно гнилостными и газообразующими бактериями) пресервов, значительно увеличивает продолжительность их хранения *.

При исследовании сохранности облученных пресервов при более высоких температурах одна партия пресервов содержала бензойнокислый натрий, другая была приготовлена без антисептика. Пресервы облучали дозами 0,2, 0,4 и 0,6 *Мрад* вскоре после их приготовления и хранили при температуре плюс 10°С; контрольную партию хранили при 0°С.

Микробиологические исследования и органолептическая оценка пресервов проводились сразу после облучения и на 10-, 30-, 40-, 60-, 90-, 120- и 150-е сутки хранения.

Из результатов микробиологических исследований контрольных и облученных пресервов, хранившихся при температуре плюс 10°С (табл. 1), видно, что гамма-облучение пресервов значительно уменьшает содержание в них бактерий, особенно гнилостных и газообразующих. Во время хранения интенсивно нарастает содержание микроорганизмов в контрольных необлученных пресервах и медленно — в пресервах, облученных дозой 0,2 *Мрад*. Число же бактерий в пресервах, облученных дозой 0,4 и 0,6 *Мрад*, остается на довольно низком уровне в течение всего срока хранения независимо от наличия или отсутствия антисептика в пресервах.

Разница в общем количестве микроорганизмов и количестве, например, кислотообразующих бактерий в пресервах, хранившихся при температуре 0°С и температуре плюс 10°С, наблюдается только в контрольных образцах пресервов с антисептиком и пресервах, облученных дозой 0,2 *Мрад*. В пресервах, облученных дозой 0,4—0,6 *Мрад*, хранившихся при этих температурах, содержание микрофлоры примерно одинаково. Видимо, остаточная микрофлора пресервов (в основном споровая) при температуре плюс 10°С после облучения не развивается.

* Дутова Е. Н., Гофтарш М. М. Применение гамма-радиации при производстве пресервов. «Рыбное хозяйство», № 10, 1971.

Дутова Е. Н., Гофтарш М. М., Козырева С. К. Использование гамма-облучения при приготовлении пресервов из кильки. Труды ВНИИКОП. Вып. 4, Тула, 1972.

Таблица 1

Динамика развития микроорганизмов в облученных пресервах (число микроорганизмов в 1 *мл* тузлука)

Бактерии	Продолжительность хранения, сутки							
	Исходный образец	10	30	45	60	90	120	150
				С антисептиком				
Общее число учтенных на РПА	$9{,}5\times10^5$	$4{,}4\times10^6$	$8{,}8\times10^7$	$1{,}5\times10^9$	$1{,}3\times10^9$	$3{,}9\times10^9$	$9{,}7\times10^8$	—
	$3{,}0\times10^5$	$5{,}5\times10^6$	$1{,}5\times10^6$	$6{,}9\times10^7$	$1{,}0\times10^8$	$5{,}1\times10^8$	$2{,}0\times10^7$	—
	$5{,}6\times10^4$	$5{,}7\times10^4$	$2{,}42\times10^4$	$1{,}3\times10^4$	$3{,}2\times10^4$	$3{,}0\times10^4$	$1{,}0\times10^4$	$4{,}3\times10^3$
	$2{,}9\times10^3$	$1{,}9\times10^4$	$2{,}2\times10^3$	$8{,}7\times10^3$	$3{,}0\times10^3$	$4{,}6\times10^3$	—	$3{,}5\times10^3$
Споровые	$3{,}4\times10^3$	$8{,}0\times10^2$	$1{,}26\times10^4$	$2{,}1\times10^4$	$1{,}78\times10^4$	$1{,}29\times10^4$	$1{,}54\times10^4$	—
	$1{,}1\times10^3$	$6{,}8\times10^2$	$3{,}5\times10^3$	$2{,}9\times10^3$	$2{,}33\times10^4$	$1{,}23\times10^4$	$1{,}02\times10^4$	—
	$8{,}0\times10^2$	$1{,}3\times10^3$	$1{,}2\times10^3$	$1{,}4\times10^3$	$7{,}5\times10^2$	$8{,}7\times10^2$	$1{,}0\times10^4$	$3{,}0\times10^2$
	$4{,}0\times10^2$	20	$3{,}0\times10^2$	$6{,}8\times10^2$	$2{,}7\times10^2$	$4{,}6\times10^2$	$3{,}7\times10^2$	$1{,}1\times10^2$
Гнилостные, образующие сероводород и индол (в скобках)	0(0)	0,5($2{,}5\times10^3$)	$2{,}5\times10^4$ ($2{,}5\times10^5$)	2,5(6)	50($2{,}0\times10^4$)	0(25)	$2{,}5\times10^2$(25)	—(—)
	0(0)	0,9(13)	0,9(0)	0,9(0,5)	0,5($2{,}5\times10^3$)	0(0)	0,5(250)	—(—)
	0(0)	0(0)	0,5(0)	0(0)	0,9(25)	0(0)	0,9(0)	0(0)
	0(0)	0(0)	0,5(0)	0(0)	0(0)	0(0)	0,5(0)	0,5(0)
Аммонифицирующие	$6{,}0\times10^5$	$2{,}5\times10^5$	$1{,}3\times10^7$	$2{,}0\times10^4$	$1{,}3\times10^4$	$2{,}5\times10^4$	25	—
	$2{,}5\times10^3$	$6{,}0\times10^4$	$2{,}5\times10^4$	$6{,}0\times10^4$	25	$2{,}5\times10^3$	5	—
	$5{,}0\times10^2$	$6{,}0\times10^3$	$6{,}0\times10^2$	$2{,}5\times10^3$	$6{,}0\times10^2$	$2{,}5\times10^2$	25	25
	6	0	60	25	60	2,5	0	—
Газообразующие	$2{,}5\times10^2$	2,5	60	0,5	2,5	25	2,5	—
	0,9	0,5	5	0,5	6	0	0	—
	0,5	0,9	6	25	2,5	2,5	2,5	0
	0,9	0,5	0,5	0,5	0	0	0,5	0
Кислотообразующие	$1{,}3\times10^8$	—	$6{,}0\times10^8$	$6{,}0\times10^{10}$	2×10^9	$2{,}5\times10^{10}$	$2{,}5\times10^8$	—
	25	6,0	$6{,}0\times10^3$	$5{,}0\times10^7$	$2{,}5\times10^7$	20	200	—
	0	2,5	0	0	0	0	600	0,9
	0	0,5	0	0	0	0	250	0,9

Продолжение табл. 1

Бактерии	Продолжительность хранения, сутки							
	Исходный образец	10	30	45	60	90	120	150
				Без антисептика				
Общее число, учтенных на РПА	$2,25\times10^7$	$1,79\times10^7$	$1,93\times10^7$	$7,46\times10^8$	$9,0\times10^7$	Рыба испорчена	—	—
	$7,0\times10^5$	$2,5\times10^5$	$3,6\times10^6$	$1,65\times10^5$	$2,8\times10^5$	$7,0\times10^5$	$1,2\times10^7$	—
	$1,3\times10^5$	$4,27\times10^4$	$3,95\times10^4$	$9,0\times10^3$	$5,8\times10^4$	$3,6\times10^6$	—	$3,7\times10^3$
	$4,5\times10^3$	$3,8\times10^4$	$1,5\times10^3$	$4,9\times10^3$	$2,8\times10^3$	$1,4\times10^3$	$1,6\times10^3$	$9,8\times10^2$
Споровые	$7,4\times10^3$	$7,3\times10^3$	$1,33\times10^4$	$8,86\times10^4$	$5,25\times10^4$	—	—	—
	$1,8\times10^3$	$2,3\times10^3$	$1,1\times10^5$	$6,12\times10^4$	$5,1\times10^3$	$6,8\times10^3$	$2,0\times10^3$	—
	500	60	600	900	$1,4\times10^3$	520	670	$2,8\times10^2$
	900	10	120	340	160	800	50	$4,6\times10^2$
Гнилостные, образующие сероводород и индол (в скобках)	2,5(0)	60($2,5\times10^5$)	2,5(600)	5($2,5\times10^3$)	13($2,5\times10^2$)	—(—)	—(—)	—(—)
	0(0)	0,9($2,5\times10^2$)	25(0)	25(0,5)	0,5($2,5\times10^2$)	0(0)	0,5(0)	—(—)
	0(0)	0(2,5)	0,9(0,5)	0,9(0)	6(2,5)	0(0)	0(0)	0(0)
	0(0)	0(0)	0(0)	0,(0)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)
Аммонифицирующие	$2,5\times10^9$	$2,5\times10^6$	$1,3\times10^5$	$2,5\times10^6$	$6,0\times10^6$	—	—	—
	$1,3\times10^4$	$2,5\times10^4$	$2,5\times10^5$	$2,5\times10^4$	$1,3\times10^3$	$6,0\times10^7$	60	—
	$2,5\times10^4$	$2,5\times10^3$	60	$2,5\times10^2$	25	$2,5\times10^3$	6	25
	25	$6,0\times10^2$	60	$6,0\times10^2$	60	25	0	60
Газообразующие	0,5	2,5	60	2,5	25	—	—	—
	2,5	6,0	13	0,5	0,5	0,5	0,5	—
	0,5	0,5	0,5	0	2,5	0	$2,5\times10^3$	0,5
	0,5	0	0,5	0	0	0	0	0
Кислотообразующие	$6,0\times10^7$	$2,5\times10^6$	$2,5\times10^6$	$1,3\times10^{10}$	$1,3\times10^8$	—	—	—
	25	60	$2,5\times10^2$	0	$6,0\times10^2$	5,0	$1,3\times10^8$	—
	0	0	25	0,5	$6,0\times10^3$	—	$2,5\times10^2$	0,5
	0	0	2,5	0,9	2,5	0	$2,5\times10^2$	0,5

Примечание. Для каждой группы микроорганизмов доза облучения составила (в *Мрад*): первая строчка — 0, вторая — 0,2, третья — 0,4, четвертая — 0,6.

Как видно из данных органолептической оценки качества пресервов, хранившихся при положительной температуре (табл. 2), необлученные пресервы приобрели анчоусность, признаки перезревания к 30—40-ым суткам хранения, а на 60-е сутки — признаки гнилостной порчи, которая окончательно проявилась на 90-е сутки хранения. Качество пресервов, облученных дозами 0,2—0,4 *Мрад,* было хорошим на протяжении 120—150 суток хранения.

Таблица 2

Органолептическая оценка пресервов, хранившихся после облучения при температуре плюс 10°С

Исходный образец	Продолжительность хранения, сутки						
	10	30	40	60	90	120	150
	Пресервы с антисептиком						
5	5	4	4	2—3	1	2	—
5	5	5	5	4—5	5	4	—
5*	5*	5	5	5	5	5*	4
5*	5**	5**	5**	5**	4**	5**	4*
	Без антисептика						
5	5	2	2	2—3	—	—	—
5	5	5	5	5	5	2	—
5**	5*	5	5	3—5	5	4	4
5**	5**	5**	5**	5**	5**	4*	4*

* — слабый привкус и запах облучения.
** — сильный привкус и запах облучения.

Примечание. 5 — пресервы хорошего качества; 4 — признаки перезревания, анчоусность; 3 — начало порчи, прокисание; 2 — гнилостная порча, несъедобны; 1 — полнейшая гнилостная порча.

Дозы облучения те же, что и в табл. 1.

Хранение пресервов без антисептика при температуре плюс 10°С привело к порче контрольных образцов на 30-е сутки, пресервы, облученные дозой 0,2 *Мрад* испортились только на 120-е сутки, а облученные дозой 0,4 и 0,6 Мрад, приобрели к этому времени только признаки перезревания, анчоусность. Из сравнения сроков хранения пресервов при температуре плюс 10°С и 0°С (табл. 3) видно, что облучение дозой 0,2 Мрад увеличивает продолжительность хранения пресервов с антисептиком при плюс 10°С примерно вдвое, а без антисептика — в 9 раз. Пресервы с антисептиком и без него, облученные дозой 0,4—0,6 Мрад, могут храниться при температуре плюс 10°С до 120 и более суток.

Таблица 3

Продолжительность хранения облученных пресервов

Продолжительность хранения, сутки	
0°С	плюс 10°С
С антисептиком	
90	40
120	90
150	120
150	120
Без антисептика	
60	10
120	90
150	120
150	120

Примечание. Дозы облучения те же, что и в табл. 1.

ВЫВОДЫ

1. Хранение необлученных пресервов без антисептика и с антисептиком при температуре плюс 10°С в результате активных микробиологических и ферментативных процессов приводит к их порче соответственно к 10 и 40 суткам.

2. Облучение дозой 0,2 *Мрад* позволяет при температуре плюс 10°С хранить пресервы с антисептиком и без него до 3 мес., а облучение дозами 0,4—0,6 *Мрад* — более 4 мес.

3. Гамма-радиационная обработка не только увеличивает продолжительность хранения пресервов, но и позволяет снизить требования к стабильности температурного режима их хранения.

INVESTIGATIONS OF STORAGE LIFE OF IRRADIATED PRESERVES AT POSITIVE TEMPERATURES

Dutova E. N., Coftarsh M. M., Kardashev A. V.

Summary

The microbiological investigations and sensory analysis evaluation of preserved kilka stored after gamma irradiation at the temperature of 10°C indicated that in unirradiated samples spoilage was detected very soon. So the storage life of samples treated with antiseptics was 40 days and that of untreated samples was 10 days.

Gamma irradiation can contribute to the storage life of preserves. Irradiation with 0.2 Mrad extends the shelf life of preserves treated with antiseptics and untreated to 3 months at the temperature of 10°C. The doses of 0.4—0.6 Mrad can extend the shelf life to 4 months or longer. Owing to gamma irradiation the temperature regime at storage may be maintained not so strictly.

Том 139 | Труды Всесоюзного научно-исследовательского института морского рыбного хозяйства и океанографии (ВНИРО) | 1979

УДК 664.951.039:664.959.2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ПИТАТЕЛЬНОЙ ЦЕННОСТИ БЕЛКОВ РАДУРИЗОВАННОЙ РЫБЫ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

А. В. Кардашев, Л. Р. Копыленко, Г. Н. Головкова, М. Н. Полонская, Г. А. Вайтман

Во ВНИРО в течение ряда лет исследуется возможность использования ионизирующего излучения для консервирования рыбы и рыбных продуктов. Оптимальные дозы облучения — 0,2 и 0,4 *Мрад* — позволяют удлинить срок хранения свежей рыбы до 30 и 60 суток соответственно, а рыбы горячего копчения — до 15 суток с сохранением ее первоначальных свойств. Гамма-облучение и последующее хранение не вызывают заметных изменений в растворимости саркоплазматических и миофибриллярных белков, содержании аминокислот, витаминов, жиров, аминов и др. (Головкова, 1977; Кардашев, и др., 1970; Кардашев и др., 1977). Медико-биологические исследования свидетельствуют об отсутствии мутагенного и эмбриотоксического действия радуризованной рыбы на организм подопытных животных.

Однако сведения о влиянии облучения на биологическую ценность белков рыбы и рыбных продуктов в литературе отсутствуют. Целью работы явилось исследование относительной питательной ценности белков свежего карпа и салаки горячего копчения, облученных дозой 0,2 *Мрад,* в процессе хранения.

Относительную питательную ценность белков рыбы определяли с помощью тест-организма — реснитчатой инфузории (Tetrahymena pyriformis W.) по методу, предложенному в 1946 г. Роландом и Даном и модифицированному Розеном и др. (Лагунов и Полонская, 1976).

Инфузория усваивает питательные вещества в две стадии: первая протекает при кислой реакции pH, а вторая — при щелочной, что, как известно, аналогично двум фазам пищеварения у высших организмов (действие пепсина и трипсина). Для нормального роста и развития инфузории, как и для высших животных, требуется десять незаменимых аминокислот. Инфузория чрезвычайно чувствительна ко всякого рода изменениям в белках в процессе технологической обработки (пастеризация, стерилизация, сушка и хранение и др.).

Относительную ценность белков определяли по количеству азота, удерживаемого тест-организмом для своего роста и развития, причем критерием оценки было число клеток инфузорий, выросших за четыре дня в 1 *мл* среды. Полученные результаты сравнивали с числом клеток, выросших на стандартном белке (куриное яйцо). Относительная величина питательной ценности не может заменить определение биологической ценности в опытах на животных. Однако этот метод удобен для первичной оценки питательной ценности белков.

Были исследованы пресноводные рыбы — карп и салака горячего копчения. Свежую рыбу филетировали и упаковывали под вакуумом

в лавсан, салаку горячего копчения — в картонные коробки емкостью 250 *г*, выстланные пергаментом. Образцы облучали дозой 0,2 *Мрад*, используя Co^{60}, и хранили при температуре 2±2°С.

Через сутки после облучения исследовали образцы свежей и радуризованной рыбы, также упакованной под вакуумом. На 30-е сутки хранения анализировали образцы мороженой и радуризованной рыбы (в день облучения образцы свежей рыбы замораживали при температуре минус 25°С и далее хранили при минус 18°С).

Тонко нарезанное мясо рыбы высушивали при температуре плюс 35°С, измельчали, экстрагировали эфиром в аппарате Сокслета и доводили до постоянной массы. Обезжиренные образцы пропускали через сито с диаметром пор 72 меш. Определив в образцах содержание азота по Кьельдалю, брали навески, исходя из того, что для роста и размножения инфузории необходимо 30 *мг* азота. Результаты проведенных исследований представлены в таблице.

Таблица 1

Относительная питательная ценность белков радуризованной рыбы

Объект исследований	Срок хранения, сутки	Количество микроорганизмов $n \times 10^4$ в 1 *мл* среды	Относительная питательная ценность
Куриное яйцо		103	100
Карп свежий			
контроль		43,5	42,2
облученный дозой 0,2 *Мрад*	1	43,0	41,7
	30	40,5	37,5
мороженый	30	37,5	36,4
Салака горячего копчения			
контроль	1	22	21,3
облученная дозой 0,2 *Мрад*	1	24	23,3
	30	23	22,3

Как показали результаты исследований, относительная питательная ценность белков мяса карпа, определенная с помощью тест-организма Tetrahymena pyriformis, ниже, чем у эталонного белка, вероятно, в связи с тем, что его аминокислотный состав менее сбалансирован, чем у куриного яйца. Отосительная питательная ценность белков карпа после облучения не изменяется (41,7 против 42,2), а в процессе хранения незначительно снижается (37,5). На 30-е сутки хранения величина этого показателя у мороженой и облученной рыбы практически одинакова.

Сравнительно небольшая относительная питательная ценность белков салаки может быть отчасти объяснена структурными изменениями белков в процессе горячего копчения. Известно, что действие высоких температур (до 130°С) снижает относительную питательную ценность чистых белков, в частности, казеина, и пищевых продуктов (Boyne et al., 1975; Osner, Johnsoh, 1968, 1975). Относительная питательная ценность белков салаки горячего копчения после облучения и последующего хранения не изменяется.

Полученные результаты согласуются с данными других авторов. Определение питательной ценности белков микробиологическим методом с применением Tetrahymena pyriformis свидетельствует о том, что скорость роста культуры на пищевых продуктах, облученных дозами от 0,02 до 1 *Мрад*, не отличается от скорости роста культуры на необлученных продуктах (Bendes, 1969).

При облучении чистых белков скорость переваривания их пепсином может или увеличиваться (альбумин, казеин, актомиозин), или не изменяться (гемоглобин). Исследования облученного мяса путассу показали, что доза 0,3 *Мрад* не ускоряет его расщепления пепсином. Скорость переваривания увеличивается при облучении дозой 2,5 *Мрад* (Кардашев и др., 1977). Аминокислотный состав белков мяса рыбы при облучении дозами от 0,2 до 1 *Мрад* не изменяется, вследствие чего, по-видимому, не изменяется доступность аминокислот для ферментных систем микроорганизмов.

ВЫВОДЫ

1. Доказана возможность определения относительной питательной ценности белков мяса радуризованной рыбы.

2. Воздействие гамма-облучения дозой 0,2 *Мрад* на рыбу не снижает относительной питательной ценности ее белков. В процессе хранения радуризованной рыбы величина этого показателя не изменяется.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Баум Ф. Об определении биологической ценности белка с помощью T. P. W. «Вопросы питания», 1966, № 10, с. 37—41.

Головкова Г. Н. Изменение некоторых свойств радуризованной морской рыбы в процессе хранения. Труды ВНИРО, 1977, т. 123, с. 55—60.

Кардашев А. В., Бобровская Н. Д., Кляшторин Л. Б., Масленникова Н. В. Некоторые биохимические изменения свежей рыбы под действием гамма-облучения. Труды ВНИРО, 1970, т. 73, с. 53—68.

Кардашев А. В., Бобровская Н. Д., Копыленко Л. Р., Изменения белков мяса рыбы при радуризации и замораживании. Труды ВНИРО, 1977, т. 123, с. 61—66.

Лагунов Л. Л., Полонская М. Н. Микробиологический метод определения качества белка в некоторых морепродуктах. «Рыбное хозяйство», 1976, № 4, с. 71—72.

Харатьян С. Г. Определение относительной питательной ценности (гидролизуемость и усвояемость) белков микробиологическим методом с тест-организмом T. P. W. «Прикладная биохимия и микробиология», 1971, т. 7, вып. 1—3.

Bendes, A. F. New methods of assessing protein quality. Chem. and Ind., 1969, N 2, p. 25—30.

Boyne, A. W., Ford J. E. Hewilt D., Shrimptan D. H. Protein quality of feeding stuffs. 7. Collaborative studies on the microbiological «assay» of available amino acids. Brit. J. Nutr. 1975, 34, N 1, p. 153—162.

Osner, R. C., R. M. Johnson. Nutritional changes in proteins during heat processing. J. Food. Techn. 1968, v. 3, N 2, p. 81—86.

Osner, R. C., R. M. Johnson. Nutritional and chemical changes in heated casein. 11. Wet protein utilization, pepsin digestibility and available aminoacid content. J. Food Tech., 1975, v. 10. N 2, p. 133—138.

Srinivas H. C. Evaluation of protein quality of irradiated foods using Tetrahymena pyriformis W. and rat assay. J. Food Sci. 1975, v. 40, N 1, p. 65—69.

MICROBIOLOGICAI DETERMINATION OF RELATIVE NUTRIENT VALUES OF PROTEINS IN RADURIZED FISH

Kardashev A. V., Kopylenko L. R., Golovkova G. N., Polonskaya M. N., Vaitman G. A.

Summary

The results of the investigations carried out indicate that gamma irradiation with a dose of 0.2 Mrad does not affect the relative nutrient value of proteins in fish and it does not become lower during the storage.

Том 139 | Труды Всесоюзного научно-исследовательского института морского рыбного хозяйства и океанографии (ВНИРО) | 1979

УДК 664.951.039:664.959.2

О СОДЕРЖАНИИ ВИТАМИНОВ ГРУППЫ В В РАДУРИЗОВАННОЙ РЫБЕ

Г. Н. Головкова

В настоящее время во многих странах изучают возможности использования ионизирующего излучения для консервирования скоропортящихся пищевых продуктов. Этот метод требует исследования биохимических изменений продукта, его пищевой ценности и безвредности.

Биологическая ценность продуктов зависит, в частности, от содержания в них витаминов.

Радиоустойчивость различных витаминов неодинакова и во многом зависит от химического состава пищевых продуктов. Так, жирорастворимые витамины (кроме токоферола — витамина Е) разрушаются меньше, чем водорастворимые. Высокой стабильностью обладает витамин Д (Методы определения..., 1954). Из водорастворимых витаминов наиболее устойчивы рибофлавин и никотиновая кислота, а наименее — тиамин и аскорбиновая кислота. Так, при облучении некоторых пищевых продуктов дозой 0,5 *Мрад* количество витамина B_1 уменьшалось на 24%, а при дозе 5 *Мрад* — на 61% (Hickman, 1966). Хикман указывает, что потери витамина B_1 при облучении пищевых продуктов сопоставимы с его потерями при нагревании. Однако литературные данные о радиационной устойчивости витаминов, содержащихся в разных пищевых продуктах, разноречивы. Поэтому была исследована зависимость содержания витаминов B_1 и B_2 в мясе облученной рыбы от величины дозы и времени хранения.

Гамма-консирвирование рыбы проводили на экспериментальной установке ВНИИРТ (источник излучения — кобальт-60). Живую рыбу (карпа и линя) быстро разделывали на филе, упаковывали под вакуумом в пакеты из пленки ПЦ-2 и облучали дозами 0,2 и 0,4 *Мрад*. Одновременно несколько пакетов с филе замораживали при температуре минус 18°С. Во всех образцах сразу после облучения и через 15, 30 суток хранения определяли стандартными химическими методами (Егорова, Трещева, 1970; Методы определения..., 1954) витамины B_1 и B_2 (таблица).

Из таблицы, в которой приведены результаты исследований, видно, что содержание витаминов B_1 и B_2 в результате замораживания и облучения не зависит от величины указанных доз. Содержание витаминов в образцах рыбы, облученной дозой 0,4 *Мрад*, незначительно увеличивается, что подтверждено и другими исследователями (Крылова, 1957). Возможно, что содержание витаминов в исследуемых продуктах при воздействии на них сравнительно небольших доз повышается вследствие усиления окислительно-восстановительных процессов в клеточных структурах мяса, способствующих переходу связанных форм витамина в свободную.

Влияние дозы гамма облучения и сроков хранения (сутки) на содержание витаминов B_1 и B_2 в мясе свежей рыбы (в *мкг/г*)

Способ консервирования	Витамин B_1			Витамин B_2		
	Продолжительность хранения, сутки					
	0	15	30	0	15	30
			Линь			
Контроль	0,013 / 0,010	0,011 / 0,010	Снят с хранения	0,020 / 0,011	0,018 / 0,009	Снят с хранения
Мороженая	0,013 / 0,010	0,011 / 0,007	0,011 / 0,007	0,010 / 0,011	0,018 / 0,009	0,018 / 0,008
0,2 *Мрад*	0,013 / 0,010	0,007 / 0,007	0,003 / 0,006	0,020 / 0,011	0,018 / 0,007	0,013 / 0,004
0,4 *Мрад*	0,015 / 0,010	0,007 / 0,006	0,007 / 0,004	0,020 / 0,013	0,018 / 0,011	0,013 / 0,007
			Карп			
Контроль	0,010 / 0,020	0,006 / 0,016	Снят с хранения	0,018 / 0,012	0,008 / 0,008	Снят с хранения
Мороженая	0,010 / 0,020	0,006 / 0,016	0,006 / 0,010	0,014 / 0,012	0,012 / 0,008	0,008 / 0,008
0,2 *Мрад*	0,010 / —	0,004 / —	0,004 / —	0,020 / —	0,010 / —	0,006 / —
0,4 *Мрад*	0,010 / 0,020	0,004 / 0,016	0,004 / 0,009	0,020 / 0,014	0,010 / 0,008	0,006 / 0,004

Примечание. В дробях: числитель — осенняя рыба, знаменатель — весенняя.

При хранении рыбы содержание витаминов уменьшается, причем в облученных образцах несколько интенсивней, чем в замороженных.

ВЫВОДЫ

1. Облучение свежей рыбы дозами 0,2 и 0,4 *Мрад* не снижает содержания определяемых витаминов.

2. При хранении облученных и необлученных (контрольных и мороженых) образцов рыбы содержание витаминов B_1 и B_2 уменьшается, причем в облученных образцах витамины разрушаются интенсивнее.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Егорова Л. Н., Трещева В. И. Инструкция по проведению анализа кормовых продуктов, вырабатываемых рыбной промышленностью. ОНТИ ВНИРО, М., 1970, 83 с.

Крылова Н. Н. Влияние гамма-лучей на витамины, содержащиеся в пищевых продуктах. «Военно-мед. журнал», 1957, № 5, с. 58—60.

Методы определения витаминов. Пищепромиздат, 1954, 202 с.

Шиллингер Ю. И. Пищевые продукты, подвергнутые ионизирующему облучению для консервирования, и вопросы их гигиенической оценки. «Вопросы питания», 1962, № 1, с. 60—64.

Hickman, S. R. United Kingdom food irradiation programme — wholesomeness aspects. Food Irradiation, 1966, Vienna, p. 101—106.

THE CONTENT OF VITAMINS OF B GROUP IN RADURIZED FISH

Golovkova G. N.

Summary

The investigations of the effect of irradiation on the content of vitamins B_1 and B_2 in fish have shown that irradiation of fresh fish with doses of 0.2 and 0.4 Mrad makes no effect on the content of the vitamins. However, it is reduced during the storage and the reduction rate is higher in irradiated samples than in frozen fish.

Том 139 | Труды Всесоюзного научно-исследовательского института морского рыбного хозяйства и океанографии (ВНИРО) | 1979

УДК 664.951.014:543:664.974.5

СОСТАВ АЗОТИСТЫХ ВЕЩЕСТВ ТУШИ АНТАРКТИЧЕСКОГО КАШАЛОТА И ИХ РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

К. А. Мрочков, Г. В. Ковров, О. Н. Пермякова, Г. С. Шепелева

Основным объектом современного китобойного промысла является зубатый кит кашалот, добыча которого составляет около 70% от общего количества добываемых китов. Традиционный китобойный промысел, рассчитанный главным образом на производство китового жира и кормовой муки, предусматривал переработку почти всего сырья в жиротопенных котлах (Бодров, Григорьев, 1963). Известно, что при тепловом воздействии острого пара на сырье белковые вещества коллагенового характера переходят в растворимую форму — глютин — и вместе с небелковыми азотистыми веществами сосредоточиваются в так называемой граксе, образуемой при жиротоплении. После отделения жира и плотной массы остаются граксовые воды с высоким содержанием азотистых веществ. Однако эти воды не всегда используют для производства кормовых упаренных бульонов (Василевский, 1967).

Задача предлагаемой работы — определить состав азотистых веществ частей тела и отдельных органов у кашалота-самца* и рекомендации о наиболее рациональном использовании всех азотистых веществ туши кашалота. Поскольку наиболее перспективна заготовка белкового сырья в мороженом виде, при которой практически используются все азотистые вещества, мы определили возможный выход мороженой белковой продукции. Исследования спермацетового сырья, мяса, субпродуктов и соединительной ткани кашалота (Мрочков и др., 1971; Мрочков,Василевский, 1972; Мрочков, Кисилев, 1972; Ярочкин, 1973; Луконина и др., 1975; Мрочков и др., 1976; Мрочков и др., 1977), позволили рекомендовать их для более рационального использования. Установлено также количество белково-минеральной кормовой муки и жира, вырабатываемых из остального жиросодержащего сырья.

Было исследовано сырье у семи промысловых кашалатов размерами — 14,1; 14,2; 14,4; 14,8; 14,9; 15,7; 15,9 *м* и массой туши 34,8; 34,6; 37,0; 40,2; 41,0; 49,5; 49,9 *т*. От каждого кита исследовали 16—20 различных образцов сырья; в каждом образце определяли содержание общего количества азотистых веществ, а также азота коллагена (по азоту глютина) и небелковых форм азота. Рассчитывали количество мышечных белков вместе с эластиновыми белками (Дроздов, 1950). Кроме того, для уточнения общего химического состава туши кашалота (Мрочков и др., 1972) и обоснования рекомендуемых норм выхода продукции исследовалось (известными стандартными методами) содержание липидов, минеральных веществ и влаги.

Образцы частей тела и органов кашалота заготавливали по методической инструкции ВНИРО (1970) сотрудники научных групп АКФ

* Самки кашалота обитают в теплых субантарктических водах и в Антарктике их не промышляют.

«Советская Украина» и «Юрий Долгорукий». От каждого кита заготавливали два вида сырья: мороженое (для исследования состава азотистых веществ) и стерилизованное (для определения общего химического состава). Результаты исследований обрабатывали методами математической статистики (Плохинский, 1970). Соотношение массы частей тела и органов кашалота взяты из более ранних работ (Мрочков, Кисилев, 1972).

Установлено (табл. 1), что белковые вещества многих частей тела и органов кашалота содержат значительное количество коллагеновых белков. Максимальное их количество (80—90%) находится в соединительной ткани спермацетового органа и плавниках (75—90% от общего содержания азота соответствующих частей тела). Богаты коллагеновыми соединениями белки покровного сала (55—65%), несколько меньше их в костном сырье, желудке, кишечнике (30—70%) и субпродуктах (25—40%), еще меньше в мясе (15—30%).

Таблица 1

Состав азотистых веществ частей тела и органов кашалота (в % от общего количества азота)

Части тела и органы	Мышечные и эластиновые	Коллагеновые	Небелковые соединения
Сало покровное	35,8±6,26	58,4±4,20	5,8±2,53
Соединительная ткань спермацетового органа	6,6±6,19	85,8±6,99	7,6±2,44
Челюсть нижняя	35,3±16,87	50,0±7,82	14,7±10,01
Голова	51,0±12,38	39,1±8,97	9,9±6,84
Позвоночник	39,2±13,50	53,8±13,89	7,0±2,72
Ребра с лопатками и мясом	36,7±10,97	56,1±10,88	7,2±5,18
Мясо			
спинное	66,3±9,84	23,9±6,58	17,1±4,07
брюшное	59,0±9,49	23,5±12,19	10,2±3,50
Плавник			
хвостовой	16,1±9,05	79,4±11,27	4,5±3,27
грудной	10,6±2,67	85,1±1,85	4,3±4,22
спинной	20,0±18,9	77,3±18,51	2,7±1,11
Печень	60,1±10,24	25,8±8,92	14,1±8,31
Сердце	48,7±6,59	34,2±5,95	17,1±6,74
Почки	54,7±13,28	32,1±6,74	13,2±7,35
Легкие	54,0±8,08	31,5±5,10	14,5±5,43
Желудок	34,5±3,67	51,6±5,21	13,9±8,06
Кишечник			
толстый	36,1±10,71	46,2±12,23	17,7±4,79
тонкий	49,1±8,12	43,7±11,18	14,4±5,12

Мышечные белки сосредоточены главным образом в мясе (50—70%) и субпродуктах (45—65% общего количества азотистых веществ этих частей тела и органов). Содержание их последовательно убывает в остальных тканях кашалота — покровном сале, желудке, кишечнике (30—45%) в костях (25—50%) и плавниках (10—20%).

Небелковых азотистых соединений во внутренних органах и мясе содержится в среднем около 9—20%, в костях — 4—16%, относительно мало их в покровном сале и плавниках — 2—9% общего количества азотистых веществ этих частей тела и органов (табл. 1).

Все основное мягкое сырье туши кашалота богато азотистыми веществами. Особенно много их в мясе, соединительной ткани спермацетового органа, плавниках, печени и желудке. Содержание липидов в этих тканях — от 0,4—2,7 (желудок, мясо, печень) до 13,1—16,4 (плавники, хвостовой, грудной). Минеральных веществ в мягких тканях туши и органах кашалота содержится в среднем 0,3—1,4% (табл. 2). Для общей технологической оценки сырья кашалота (табл. 3) средний химический состав (см. табл. 2) пересчитан на общую массу кита с учетом средней относительной массы соответствующей части тела или органа. Итоговые цифры табл. 3 показывают химический состав всего кашалота. Как видно, в туше кашалота содержится около 19% азотистых веществ, что примерно аналогично их количеству в туше усатого кита финвала и на 2% меньше, чем в туше сейвала (Мрочков и др., 1978).

Таблица 2

Средний химический состав частей тела и органов кашалота (в %)

Части тела и органы	Влага	Липиды	Вещества	
			азотистые (N·6,25)	минеральные
Сало покровное	32,7±5,85	52,2±6,61	14,8±3,91	0,3±0,06
Спермацетовый жир				
капсулы	0,8±0,70	97,5±0,59	1,6±0,37	0,1±0,15
ячеистого сала	2,1±1,65	95,4±2,54	2,4±1,88	0,1±0,04
Соединительная ткань спермацетового органа	67,2±4,7	2,6±2,39	29,7±6,48	0,5±0,22
Челюсть нижняя	42,9±13,0	6,6±4,9	21,0±5,3	29,5±14,6
Голова	35,7±12,8	29,2±8,5	15,7±10,6	19,4±9,0
Позвоночник	35,4±13,7	29,2±10,6	18,7±5,6	16,7±5,9
Ребра с лопатками и мясом	26,2±7,7	21,6±8,9	18,1±3,6	34,1±11,0
Мясо				
спинное	73,8±2,06	1,6±0,86	23,4±1,89	1,2±0,33
брюшное	72,6±1,95	2,6±1,19	23,6±2,49	1,2±0,13
Плавник				
хвостовой	50,2±2,1	16,4±0,7	32,6±1,1	0,8±0,07
грудной	51,3±1,1	13,1±0,4	34,4±0,9	1,2±0,3
спинной	47,4±0,9	33,6±1,3	18,6±0,4	0.4±0,06
Печень	74,3±1,7	2,7±1,75	21,6±1,36	1,4±0,26
Сердце	77,5±1,97	4,5±1,92	17,1±2,20	0,9±0
Почки	76,5±7,35	5,3±2,58	17,4±4,83	0,8±0,26
Легкие	78,7±3,82	2,0±1,03	18,5±4,02	0,8±0
Желудок	78,8±3,31	0,4±0,26	20,1±3,49	0,7±0,12
Кишечник				
толстый	75,4±4,07	8,2±3,36	15,7±2,83	0,7±0,12
тонкий	74,5±4,28	10,7±4,39	13,9±1,15	0,9±0,21

Таблица 3

Химический состав частей тела и органов кашалота (в % к общей массе кита)

Части тела и органы	Относительная масса, %	Влага	Липиды	Вещества	
				азотистые	минеральные
Сало покровное	25,5	8,34	13,31	3,77	0,08
Спермацетовый жир					
капсулы	1,8	0,01	1,76	0,03	0
ячеистого сала	3,0	0,06	2,86	0,07	0,01
Соединительная ткань спермацетового органа	13,0	8,74	0,34	3,86	0,06
Челюсть нижняя	3,6	1,54	0,24	0,76	1,06
Голова	12,5	4,46	3,65	1,96	2,43
Позвоночник	7,9	2,80	2,30	1,48	1,32
Ребра с лопатками и мясом	6,2	1,62	1,34	1,12	2,12
Мясо					
спинное	8,7	6,42	0,14	2,04	0,10
брюшное	8,7	6,32	0,23	2,05	0,10
Плавник					
хвостовой	1,6	0,81	0,26	0,52	0,01
грудной	0,5	0,26	0,07	0,17	0
Печень	1,3	0,97	0,03	0,28	0,02
Сердце	0,3	0,23	0,02	0,05	0
Почки	0,7	0,53	0,04	0,12	0,01
Легкие	1,0	0,79	0,02	0,18	0,01
Желудок	1,2	0,94	0,01	0,24	0,01
Кишечник	1,7	1,26	0,17	0,24	0,03
Эндокринные, половые органы и другие неучтенные внутренности	0,8	0,59	0,04	0,16	0,01
Всего	100,0	46,69	26,83	19,10	7,38

Выявлено, что туша кашалота содержит значительно больше жировых веществ (на 6,3—10,4%), меньше минеральных веществ (на 0,9—1,5%) и влаги (на 5,1—7,7%), чем туша усатых китов (Мрочков и др., 1978).

Исходя из общего содержания азотистых веществ в частях тела и органах китов (относительно массы туши) (см. табл. 3), а также состава азотистых веществ отдельных частей сырья (см. табл. 1), подсчитано относительное содержание мышечных и эластиновых, коллагеновых и небелковых форм азотистых соединений в отдельных частях тела и органах, а также в целой туше (табл. 4).

В туше кашалота содержится от общего количества азотистых веществ: мышечных и эластиновых белков — около 38%, белков коллагенового характера — 53, небелковых азотистых соединений — около 9%.

По составу азотистых веществ кашалоты значительно отличаются от усатых китов. В туше кашалота примерно в 1,6 раза больше коллагеносодержащих белков и соответственно во столько же раз меньше мышечных и эластиновых, чем в туше сейвала или финвала.

Относительное содержание небелковых форм азотистых веществ в кашалоте и усатых китах примерно одинаково (Мрочков и др., 1978)

Таблица 4

Состав азотистых веществ частей тела и органов кашалота (в % к общей массе кита)

Части тела и органы	Общее содержание азотистых веществ	В том числе		
		мышечные и эластиновые	коллагеновые	небелковые
Сало покровное	3,77	1,35	2,20	0,22
Соединительная ткань спермацетового органа	3,86	0,26	3,31	0,29
Челюсть нижняя	0,76	0,27	0,38	0,11
Голова	1,96	1,00	0,77	0,19
Позвоночник	1,48	0,58	0,80	0,10
Ребра с лопатками и мясом				
Мясо	1,12	0,41	0,63	0,08
спинное	2,04	1,35	0,48	0,21
брюшное	2,05	1,21	0,49	0,35
Плавник				
хвостовой	0,52	0,09	0,41	0,02
грудной	0,17	0,02	0,14	0,01
Печень	0,28	0,17	0,07	0,04
Сердце	0,05	0,02	0,02	0,01
Почки	0,12	0,07	0,04	0,01
Легкие	0,18	0,10	0,06	0,02
Желудок	0,24	0,08	0,13	0,03
Кишечник	0,24	0,10	0,11	0,03
Эндокринные, половые и другие неучтенные внутренности	0,16	0,08	0,06	0,02
Всего	19,0	7,16	10,10	1,74

Значительное количество мышечных белков (40%) сосредоточено в мясе и субпродуктах, сравнительно много (около 30%) — в костном сырье за счет мяса, остающегося на ребрах и на других костях.

Основная масса коллагеновых белков (60%) сосредоточена в соединительных тканях кашалота — покровном сале, тканях сперматецового органах, плавниках. В костях головы, позвоночнике, ребрах содержится более 25%, а в мясе — около 10% всего коллагена, находящегося в туше кита (табл. 4).

Для более полного использования всех азотистых веществ, находящихся в туше кита, следует прежде всего свести к минимуму переработку мягкого жироносного сырья (покровное сало, спермацетовое сырье, плавники) в котлах под давлением. Это сырье богато коллагеновыми белками, которые при этом виде обработки могут теряться с граксовыми водами. Покровное сало необходимо перерабатывать в вакуумных котлах (Бодров, Григорьев, 1963) и получать кормовую (сальную) муку и жир. Потери азотистых веществ сырья кашалота можно предотвратить, направляя мясо, субпродукты (печень, сердце), соединительую ткань спермацетового органа, плавников (хвостовых) и поджелудочной железы на замораживание с тем, чтобы использовать это сырье для получения пищевых, кормовых и медицинских продуктов (Мрочков и др., 1973; Кисилев, Мрочков, 1975; Мрочков, Киселев, 1972; Луконин и др., 1975; Попов, Мрочков, 1979). В этом случае в жиротопенные котлы будет направлено лишь костное сырье, некоторые внутренние органы (почки, легкие, желудок и др.), жирные части мяса, а также грудные плавники (имеющие внутри кость). При этом мышечные белки, за исключением водорастворимых, составляющие примерно около 30% общего азота сырья (Мрочков и др., 1976), а также все эластиновые белки и минеральные вещества сырья перейдут в плотную часть граксы и будут использованы (за вычетом

производственных потерь) на выработку граксовой (белково-минеральной) кормовой муки (Бодров и Григорьев, 1963).

Растворимые коллагеновые белки (в виде глютина) и водорастворимые фракции мышечных белков вместе с небелковыми азотистыми веществами, составляющие около 6% общей массы туши кашалота, могут быть использованы для выработки кормовых продуктов лишь при наличии аппаратуры для упаривания граксовых вод, иначе они будут потеряны с отходящими граксовыми водами (Василевский, 1967).

В настоящее время производством не используется кишечник китов, составляющий 1,7% массы туши кашалота; с этим сырьем теряется около 0,24% азотистых веществ, содержащихся в туше.

Возможный выход всей продукции при рациональном направлении свежего сырья кашалота в переработку и максимальном использовании азотистых и минеральных веществ представлен в табл. 5. Максимальный общий выход белковой продукции (мороженой и кормовой муки) может составить около 38% массы туши кашалота, что значительно меньше, чем при переработке сырья усатых китов (55,7% сейвал, 48,4% — финвал) (Мрочков и др., 1978). Это объясняется меньшим количеством мясного сырья у кашалота и наличием сырья, содержащего большие количества белков коллагенового характера. Сырье кашалота больше пригодно для получения жировой продукции (технический жир, кристаллический спермацет, спермацетовое масло), составляющей около 24% массы его туши, что в 1,7—2,2 раза больше, чем у усатых китов (Мрочков и др., 1978).

Таблица 5

Возможный выход продукции при рациональном использовании сырья кашалота

Продукция	% к массе кита	Продукция	% к массе кита
Мороженая		**Мука кормовая**	
Мясо *	15,0	Сальная	4,0
Соединительная ткань спермацетового органа	6,5	Граксовая **	6 (10)
Плавник хвостовой	1,5	Всего белковой продукции	34,31 (38,31)
Печень	1,1	**Жировая продукция**	
Сердце	0,2	Жир технический	20,0
Поджелудочная железа	0,01	Спермацет кристаллический	1,1
Всего мороженой продукции	24,31	Спермацетовое масло	2,7
		Всего жировой продукции	23,8
		Итого всей продукции	58,1 (62,1)

* Без учета мяса с ребер и с головы.
** Без использования и с использованием (в скобках) граксовых вод.

ВЫВОДЫ

1. Основным компонентом азотистых веществ туши кашалота являются коллагеновые белки (53%), на втором месте — мышечные и эластиновые белки (около 38%), на последнем — небелковые азотистые соединения (9% общего количества азотистых веществ туши кита).

По отношению к общей массе туши кашалота коллагеновые белки составляют 10,1%, мышечные и эластиновые 7,2% и небелковые соединения около 1,7%.

В отличие от усатых китов (сейвал, финвал), кашалот содержит в 1,6 раза больше коллагеновых белков и во столько же раз меньше мышечных и эластиновых.

2. Состав азотистых веществ отдельных частей тела и органов кашалота различен. Соединительная ткань покровного сала, спермацетового органа и плавников состоит в основном из коллагеновых белков (60% всего коллагена туши кита). Эти части тела содержат мышечных и эластиновых белков лишь 24% и небелковых азотистых веществ 31% их количества в туше кашалота.

Костное промысловое сырье (голова, позвоночник, ребра), содержат около 26% коллагеновых белков (осеина), 31% мышечных и эластиновых белков и около 27% небелковых азотистых веществ от их количества в туше.

В мясе и внутренних органах сосредоточено основное количество мышечных и эластиновых белков (около 44%) и небелковых азотистых веществ (более 41%); на долю коллагеновых белков приходится лишь 14,5% содержания этих компонентов в туше кита.

4. Зубатый кит кашалот содержит всего 19,1% азотистых веществ массы туши, что примерно равно их содержанию в туше усатых китов (сейвал — 20,9%, финвал — 18,6%). Кашалот в отличие от усатых китов содержит значительно больше жировых веществ (23,8% против 16,4 и 20,5%, содержащихся в сейвале и финвале соответственно) и меньше минеральных веществ и влаги (7,4 и 46,7% массы туши у кашалота; 8,3 и 54,4% сейвала; 8,9 и 51,8% финвала) (Мрочков, 1978).

5. При максимальном производстве мороженой белковой продукции и использовании азотистых веществ граксовых вод из кашалота может быть получено всей продукции около 62% массы туши кита, т. е. меньше, чем из сырья усатых китов (сейвал — 67,3%, финвал — 63,0%). Мороженой продукции из кашалота можно получить лишь около 24% (против 43 и 34,6% у сейвала и финвала). Жировой продукции из сырья кашалота получают значительно больше, чем из сырья усатых китов (23,8% — кашалот, 11 — сейвал и 14 — финвал).

6. При рациональной схеме переработки сырья (максимальное производство мороженой продукции и выработка упаренного кормового бульона) потери азотистых веществ составят лишь 1% общей массы туши за счет неиспользования кишечника и потерь при сепарировании граксовых вод.

При отсутствии производства упаренного бульона потери азотистых веществ возрастут до 6% к общей массе туши (около 4% за счет коллагена, перешедшего в глютин, и небелковых азотистых соединений и 2% за счет водорастворимых мышечных белков, сосредоточиваемых в граксовых водах при переработке сырья в жиротопенных котлах).

Потери азотистых веществ с неиспользуемыми граксовыми водами составят примерно около 30% всего количества азотсодержащих веществ туши кашалота, что на 10% больше, чем при переработке сырья усатых китов. Возрастание потерь азотистых веществ кашалота с граксовыми водами обусловлено наличием относительно большего количества коллагеносодержащих белков в его туше.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Бодров В. А., Григорьев С. Н. Переработка китового сырья на китобазах. Пищепромиздат, 1963, с. 362.

Василевский Б. С. Производство упаренного бульона на вакуумной линии китобазы «Советская Украина». Труды ВНИРО, 1967, т. 63, с. 94—109.

Дроздов Н. С. Практическое руководство по биохимии мяса. М. Пищепромиздат, 1950, с.

Использование поджелудочной железы кита для получения инсулина. «Рыбное хозяйство», 1973, № 7, с. 82—83. Авт. Мрочков К. А., Егорова Л. Н., Василевский Б. С., Сабашникова Г. П.,, Коваленко И. П., Новосельская Л. П., Фендрикова Л. С.

Исследование состава азотистых веществ усатых китов и их рациональное использование. Рукопись депонирована в Библиографическом указателе ВИНИТИ. (Естеств. и точные науки, техника) 1978, № 1 (75), с. 192. Авт. Мрочков К. А., Ковров Г. В., Шепелева Г. С., Пермякова О.Н.

Киселев В. И., Мрочков К. А. Исследование способов консервирования коллагеносодержащего сырья китов. Экспресс-информация «ЦНИИТЭИРХ», 1975, сер. 3, вып. 5, с. 6—13.

Методики определения расхода норм сырья и материалов при производстве продукции из китового сырья. Инструкция по нормированию сырья и материалов при производстве продукции рыбной промышленности. М. ОНТИ ВНИРО, 1970, с. 48.

Мрочков К. А., Ржавская Ф. М., Василевский Б. С. Обоснование рациональной технологии производства спермацета. Труды ВНИРО, 1971, т. 79, с. 158—165.

Мрочков К. А., Василевский Б. С. Технологическая характеристика спермацетового сырья антарктического кашалота. «Рыбное хозяйство», 1972, № 8, с. 70—73.

Мрочков К. А., Киселев В. И. Весовые соотношения частей туши антарктического кашалота. Труды ВНИРО, 1972, т. 88, с. 194—199.

Мрочков К. А., Киселев В. И. Химический состав частей тела антарктического кашалота. «Рыбное хозяйство», 1972, № 3, с. 67—70.

Мрочков К. А., Киселев В. И. Исследование коллагеносодержащего сырья китов и его рациональное использование. Тезисы докладов V Всесоюзного совещания по изучению морских млекопитающих. Махачкала, 1972, ч. 1, с. 213—214.

Мрочков К. А., Попов Н. И., Баратова Л. Н. Исследование состава мяса кашалота. Экспресс-информация ЦНИИТЭИРХ, 1976, сер. 3, вып. 9, с. 7—14.

О рациональном использовании некоторых видов китового сырья и технохимический состав субпродуктов китов Антарктики. Морские млекопитающие. Материалы VI Всесоюзного совещания, ч. I (Киев, октябрь, 1975). Изд-во «Наукова думка», с. 181—185. Авт. Луконина И. Н., Бабушкина К. И., Бородайчук Л. И., Москаленко Н. Ф., Ершова А. Г.

Плохинский Н. А. Биометрия. Изд-во Московского ун-та, 1970, с. 367.

Попов Н. И., Мрочков К. А. Исследование процесса ферментативного гидролиза белков мяса кашалота с целью получения пищевой смеси аминокислот. Опубликована в настоящем сборнике.

Характеристика спермацетового жира в зависимости от вида сырья и способа получения. Экспресс-информация, ЦНИИТЭИРХ, 1977, серия 3, вып. 3, с. 6—11. Авт. Мрочков К. А., Василевский Б. С., Ржавская Ф. М., Шепелева Г. С., Климова Т. Г., Макарова А. М.

Ярочкин А. П. Химический состав мяса кашалота и возможности его пищевого использования. Экспресс-информация, ЦНИИТЭИРХ, 1973, серия 3, вып. 1, с. 9—14.

THE COMPOSITION OF NITROGEN SUBSTANCES IN THE CARCASSES OF ANTARCTIC SPERM WHALES AND THEIR UTILIZATION

Mrochkov K. A., Kovrov G. V., Permyakova O. N., Shepeleva G. S.

Summary

The total amount of muscle, elastin and collagen proteins and non-protein nitrogen compounds is evaluated in the carcass of an Antarctic sperm whale.

It is found that the content of callogen proteins in sperm whales is 1.6 time as much and the content of muscle and elastin proteins is lower by the same value than in tooth whales, which brings about losses of protein in the blabber boiler when the carcass is processed.

The total chemical composition (the content of nitrogen, mineral substances, lipids and moisture) in individual parts of the carcass, organs and in the whole carcass is discussed.

Том 139 | Труды Всесоюзного научно-исследовательского института морского рыбного хозяйства и океанографии (ВНИРО) | 1979

УДК 664.951.014:543.664.974.5

ИССЛЕДОВАНИЕ ФЕРМЕНТАТИВНОГО ГИДРОЛИЗА МЯСА КАШАЛОТА С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ПИЩЕВОЙ СМЕСИ АМИНОКИСЛОТ

Н. И. Попов, К. А. Мрочков

Ферментативный гидролиз был исследован на мясе антарктического зубатого кита кашалота, в последние годы — основного объекта китобойного промысла. В туше кашалота-самца относительная масса мяса, являющегося дешевым сырьем, составляет в среднем 17,4%, или около 5,4 *т*. Оно содержит большое количество азотистых веществ, но из-за наличия непищевых липидов и пигментов не используется в настоящее время в нашей стране на пищевые цели.

Предполагалось, что разработанная для данного сырья технология ферментативного процесса окажется пригодной для гидролиза других белковых морепродуктов. При исследовании были использованы бактериальные ферментные препараты промышленного производства (прототерризин, протосубтилин и рапидаза) и перспективные для производства из группы актиномицетов (римопротелин, протелин, актиномицет «771» и протофрадин). Эталоном гидролизующей способности ферментных препаратов служила проназа фирмы «Calbiochem» (США). Использовано шесть протеолитических ферментных препаратов микробиологического синтеза отечественного производства и два импортных.

При разработке гидролиза мяса кашалота основное внимание уделяли глубине расщепления белковых веществ и биохимическому составу гидролизатов. Определяли минимальные концентрации, позволяющие достичь максимальной глубины гидролиза белков.

При гидролизе сопоставляли соотношение аминокислотного состава гидролизатов и исходного сырья и сохранность витаминов.

Мороженое мясо кашалота хранили до исследования при температуре минус 18°С в течение 12 мес. и более. В экспериментах использовали фарш, полученный на мясорубке с диаметром отверстий решетки 2—3 *мм*.

Белки мяса кашалота гидролизовали в термостате типа «ТС-80» при температуре 37° с толуолом в качестве консерванта (Витт и др., 1975). Для прекращения протеолиза опытные смеси прогревали на кипящей водяной бане 5 *мин* или добавляли трихлоруксусную кислоту до конечной концентрации 5%. Содержание общего и небелкового азота (НБА) в фильтрате определяли по Кьельдалю (микро- и макрометодами) с окончанием — ацидиметрическим титрованием с индикатором Таширо (Королева, Мешкова, 1972); в холостом опыте наряду с реактивами вводили поправку на азот фермента и буферного раствора. Глубину гидролиза белков контролировали по аминному азоту pH-метрическим методом (Хлебникова, 1972) и по количеству свободных аминокислот и пептидов хроматографией их медных комплексов на ДЭАЭ-целлюлозе по Томмелю (Tommel et al., 1968). Среднее число

аминокислотных остатков в пептидах (среднюю длину пептидов) во фракциях, полученных при хроматографии медных комплексов, по Томмелю, устанавливали по интенсивности реакции их с нингидрином до и после гидролиза по методу Мура и Стейна (Moore, Stein, 1954). Общий аминокислотный состав белков мяса кашалота и ферментативных гидролизатов определяли на автоматическом анализаторе аминокислот модели ААА-8881 «Микротехна Прага». Мясо подготавливали к гидролизу методом Вуда (Wood, 1958), а гидролиз проводили 6н HCl (трижды перегнанной в стекле и обработанной над $SnCl_2$ в течение 24 *ч* при температуре 110±1° в вакуумированных ампулах с предварительным трехкратным замораживанием и размораживанием в атмосфере азота). Гидролизат многократно упаривали на роторном испарителе при температуре 45° для удаления HCl.

Триптофан определяли спектрофотометрическим методом по Опиенска-Блаут (Opienska-Blauth et al., 1963) в модификации Делби (Dalby et al., 1975).

Содержание витаминов B_1, B_2, B_6 и фолиевой кислоты определяли флуорометрическим, а PP — спектрофотометрическим методами при 440 нм с родан-бромидным раствором, минеральных элементов — методом эмиссионного спектрального анализа на дифракционном спектрографе — ДФС-13 (Крайнова, 1968), фосфор — по ГОСТ 1725—71 (Рыба, рыбопродукты..., 1972), нуклеотиды — спектрофотометрическим методом (Спирин, 1958).

pH контролировали потенциометрическим методом на pH-метре модели «340». При определении pH-оптимумов использовали 0,05 М трис-HCl буфер (Королева, Мешкова, 1972).

Протеолитическую активность ферментных препаратов определяли стандартным методом (Каверзнева, 1971) на казеине и кашалотовом мясе в качестве субстратов. Оптическую плотность продуктов реакции тирозина с реактивом Фолина измеряли на спектрофотометре — «СФ-16» по максимуму поглощения при 670 нм.

Лиофильно высушенные и обезжиренные в аппарате Сокслета ферментативные гидролизаторы очищали последовательно на ионообменных смолах отечественного производства (макропористый анионит поликонденсационного типа ИА-1р в гидроксильной форме, сильнокислотный сульфокатионит КУ-2-8 в водородной форме). Оптимальные условия очистки устанавливали по выходу сухих веществ, количеству триптофана, содержанию нуклеиновых компонентов, а также цветности выделенных смесей аминокислот и пептидов, которую контролировали по абсорбционному нефелометру-колориметру «ЛМФ-69» при 450 нм. Наличие тяжелых металлов в выделенной смеси проверяли по ГФС СССР (1968).

Для получения достоверных данных исследования проводили в 3—5-кратной повторностях с обработкой результатов исследований методами математической статистики (Плохинский, 1970).

Предварительно в ферментных препаратах определяли протеолитическую активность (табл. 1), затем оптимальные pH-характеристики на данном субстрате, после чего — оптимальную концентрацию субстрата для достижения максимальной глубины гидролиза. В дальнейшем, исходя из pH-оптимумов и оптимальной концентрации субстрата, изучали кинетику гидролиза в течение от 1 до 48 *ч* и в некоторых случаях в течение 72 *ч*.

Самым активным препаратом оказался римопротелин. Прототерризин с самой низкой активностью при глубоком гидролизе не использовали.

Таблица 1

Характеристика исследованных протеолитических ферментных препаратов (n=5)

Препарат	Активность, ед/г препарата		pH-оптимум	Продуцент
	казеин	кашалотовое мясо		
Римопротелин	2180±58	118±6	7,0—7,2	Act. rimosus
Актиномицет «771»	1135±10	40±4	8,0—8,2	Act. «771»
Протелин	1010±6	63±5	7,6—7,8	Str. griseus
Проназа	1000±12	63±6	7,3—7,5	Str. griseus (США)
Протосубтилин	385±7	20±3	7,3—7,5	Bac. Subtilis
Протофрадин	230±9	28±3	8,3—8,5	Act. fradiae, 119
Рапидаза	100±5	12±1	7,3—7,5	Bac. Subtilis (Франция)
Прототерризин	47±3	1,8±0,2	7,3—7,5	Asp. terricola

На первом этапе исследований, при определении оптимальных условий гидролиза ферментных препаратов при различных значениях pH были приняты одинаковые условия: 1%-ные растворы ферментов, температура 40°, время инкубации 1 *ч* в ультратермостате модели «УТ-15» (рис. 1).

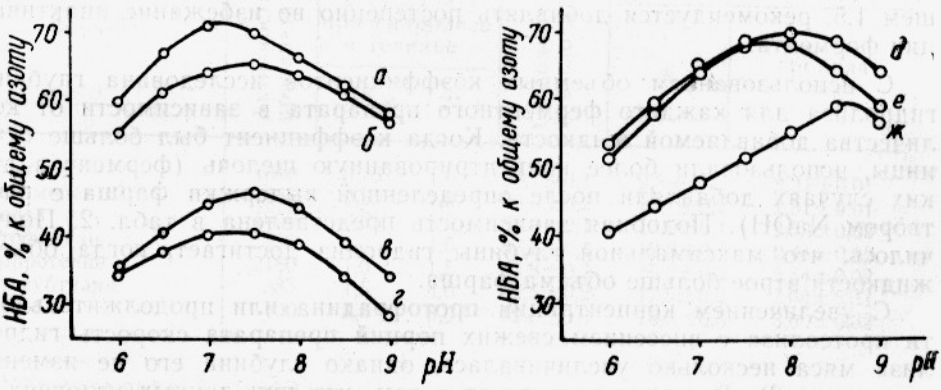


Рис. 1. Влияние величины pH на гидролиз белков мяса кашалота: *а* — римопротелином; *б* — проназой; *в* — протосубтилином; *г* — рапидазой; *д* — актиномицетом «771»; *е* — протелином; *ж* — протофрадином

При определении pH-оптимумов и при исследовании процессов глубокого гидролиза белков мяса кашалота были получены зависимости изменения pH-среды по каждому ферменту при использовании буферного раствора определенного pH. Зависимость для актиномицета «771» представлена на рис. 2. Только при добавлении 20 объемов буферного раствора pH 8,5 достигается оптимальное значение pH среды (8,1) при исходном значении pH мяса кашалота, равном 5,95—6,00. Эта зависимость указывает на необходимость учета буферной емкости белков исследуемых объектов, что можно установить экспериментально для каждого случая.

Исследователи, занимающиеся гидролизом, предлагали различные количества добавляемой жидкости. Исследованиями гидролиза альбумина (Мосолов, 1955) было показано, что глубина гидролиза зависит от концентрации субстрата и максимальная концентрация не должна превышать 5%. В результате исследования гидролиза каспийской кильки (Лысова, 1971) рекомендовано добавлять 50% жидкости к массе килечного фарша, или 0,5 объема, что, по-видимому, недостаточно для оптимального протеолиза.

Рис. 2. Изменение pH среды при гидролизе белков мяса кашалота под действием актиномицета «771» при различном соотношении с субстратом (трис — HCl буфер, pH — 8,5)

Использование буферных растворов не позволяет выявить влияния концентрации субстрата на глубину гидролиза, так как здесь за счет буферной емкости белков одновременно изменяется pH. Для этого нужно было исследовать изменение pH среды при добавлении к массе фарша различного количества (по объему) 0,1н NaOH. Были определены расчетные объемные коэффициенты 0,1 н NaOH для создания оптимальных зон pH для каждого ферментного препарата: проназа, римопротелин и протосубтилин — 0,95; рапидаза — 1,4; протелин — 1,85; актиномицет «771» — 2,3; протофрадин — 3,0. При этом 0,1н NaOH при коэффициенте, большем 1,5, рекомендуется добавлять постепенно во избежание инактивации фермента.

С использованием объемных коэффициентов исследована глубина гидролиза для каждого ферментного препарата в зависимости от количества добавляемой жидкости. Когда коэффициент был больше единицы, использовали более концентрированную щелочь (фермент в таких случаях добавляли после определенной выдержки фарша с раствором NaOH). Подобная зависимость представлена в табл. 2. Получилось, что максимальной глубины гидролиз достигает, когда объем жидкости втрое больше объема фарша.

С увеличением концентрации протофрадина или продолжительности протеолиза с внесением свежих порций препарата скорость гидролиза мяса несколько увеличивалась, однако глубина его не изменялась (рис. 3). Это свидетельствует о том, что при данных условиях в субстрате были гидролизованы все пептидные связи и продолжать протеолиз нецелесообразно (рис. 3, кривая *2*). При дозировке препарата менее 1% получать гидролизаты глубокого расщепления не удавалось.

Были исследованы и другие ферменты: после 24 *ч* было добавлено определенное количество фермента и по прошествии 48 *ч*, как и в случае с протофрадином, установлено отсутствие прироста аминного азота.

Для установления оптимальной концентрации фермента (в % к массе сырого мяса) исследовали протеолиз при дозировках различных ферментов от 0,25 до 8% с учетом их активности, который проводили от 1 до 48 *ч*. Минимальную концентрацию фермента для достижения возможной глубины протеолиза принимали за оптимальную.

Скорость и глубина гидролиза (по накоплению свободных аминокислот) зависят от концентрации и активности фермента (табл. 3).

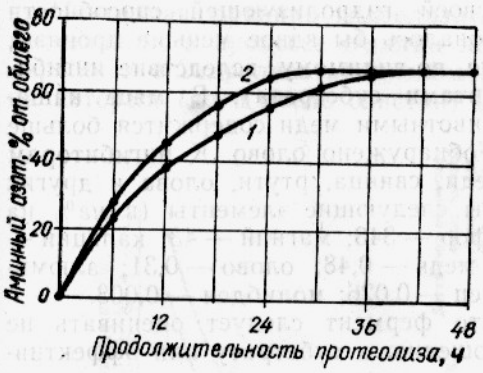


Рис. 3. Кинетика гидролиза белков мяса кашалота протофрадином при концентрации (в %): *1* — 1,0; *2* — 1,5.

Таблица 2

Зависимость глубины гидролиза белков мяса кашалота протофрадином от концентрации субстрата (дозировка фермента 1%, протеолиз 48 *ч* при 37°)

Показатели	Объем жидкости, добавляемой к массе фарша, *мл*						
	1	2	3	4	5	10	20
Концентрация белка, %	11	7	5,1	4	3,3	1,1	0,7
Глубина гидролиза (аминный азот, % от общего)	58	62	67	67	67	67	67

Так, для протелина при концентрации 0,25% максимальная глубина гидролиза достигается за 48 *ч*, а при концентрации 1% — за 24 *ч*. Увеличение продолжительности до 72 *ч* прироста аминного азота не давало.

Таблица 3

Эффективность исследованных протеолитических ферментных препаратов по гидролизу мяса кашалота при температуре 37° ($n=5$)

Фермент	Активность, ед/г препарата	Концентрация фермента, % к субстрату при гидролизе в течение		Свободные аминокислоты*, %	Пептиды *	
		48 *ч*	24 *ч*		%	средняя длина
Протелин	1010	0,25	1,0	90,7±0,1	9,3±0,1	2,31±0,01
Актиномицет «771»	1135	0,25	1,0	89,3±0,2	10,7±0,2	2,51±0,01
Проназа	1000	0,25	1,0	87,0±0,1	13,0±0,1	2,53±0,02
Протофрадин	230	1,0	1,5	87,2±0,1	12,8±0,1	2,41±0,02
Римопротелин	2180	1,0	1,5	84,8±0,2	15,2±0,2	2,54±0,02
Протосубтилин	385	1,5	4,0	82,5±0,2	17,5±0,2	3,00±0,03
Рапидаза	100	3,5	8,0	82,0±0,3	18,0±0,3	3,00±0,02

* Хроматография на ДЭАЭ-целлюлозе.

Приняв за оптимальные концентрации ферментов при продолжительности гидролиза 48 *ч*, можно вывести их условные коэффициенты эффективности с учетом активности: протофрадин — 230; проназа — 250; протелин — 252; актиномицет «771» — 284; рапидаза — 350; протосубтилин — 575; римопротелин — 2180. Например, протелин при концентрации 0,25% и активности 1010 ед/*г* имеет коэффициент 0,25×1010=252.

Ферментные препараты протелин, актиномицет «771» и протофрадин, близкие по коэффициентам к проназе, дают большую глубину гидролиза данного субтрата по сравнению с проназой (см. табл. 3).

Остальные ферментные препараты позволяют также получить значительную глубину гидролиза. Исключение составляет римопротелин, который, хотя и показал наивысшую активность на мясе кашалота

(118 ед/г), однако не проявил своей гидролизующей способности (при активности 2180 ед/г его требовалось бы вдвое меньше проназы, а фактически пошло в 8 раз больше, по-видимому, вследствие ингибирования его минеральными элементами субстрата). В мясе кашалота по сравнению с наземными животными меди содержится больше в 8 раз, железа почти в 4 раза и обнаружено олово. К ингибиторам многих ферментов относят ионы меди, свинца, ртути, олова и других металлов. В мясе кашалота найдены следующие элементы (в *мг*% на сырое вещество): калий — 555; фосфор — 343; магний — 43; кальций — 15,3; железо — 11,7; цинк — 3,2; медь — 0,48; олово — 0,31; алюминий — 0,05; кобальт — 0,028; марганец — 0,026; молибден — 0,008.

Таким образом, установлено, что фермент следует оценивать не только по активности, но и по отношению к субстрату или эффективностью гидролиза.

Ферменты, продуцируемые актиномицетами (протелин, актиномицет «771», проназа и протофрадин), обеспечивают большую глубину гидролиза белков мяса кашалота (см. табл. 3), чем ферменты, продуцируемые бактериями (протосубтилин и рапидаза). Известно (Фениксова, 1973), что протеолитическая система у бактерий слабее, чем у актиномицетов.

Мясо кашалота богато водорастворимыми витаминами, особенно фолиевой кислотой, — ее в 5 раз больше, чем в мясе крупного рогатого скота (табл. 4). Отмечено, что при ферментативном гидролизе витамины полностью сохраняются.

Таблица 4

Содержание витаминов в мясе кашалота, крупного рогатого скота и полученных гидролизатах (в *мг* % на сырое вещество)

Витамины	Кашалот	Гидролизаты	Крупный рогатый скот*
B_1	0,32—0,44	0,28—0,44	0,1—0,9
B_2	0,07—0,23	0,05—0,26	0,15—0,25
B_6	0,14—0,29	0,09—0,33	0,3—0,6
PP	3,6—4,0	3,6—4,2	4—6
Фолиевая кислота	0,55—0,71	0,48—0,68	0,1

* Данные Окороковой и Еремена, 1973.

Гидролизаты могут служит микробиологическими средами без предварительной очистки и при меньшей глубине гидролиза.

Завершались работы очисткой ферментативных гидролизатов на ионообменных смолах. Исследовано влияние pH ферментативных гидролизатов белков мяса кашалота и промывки смол на выход аминокислот и пептидов, на изменение цветности, содержания триптофана и нуклеиновых компонентов.

Установлено, что ионообменная очистка ферментативного гидролизата белков мяса кашалота пропусканием гидролизата через последовательно соединенные колонки с ионитом ИА-1р и скатионитом Ку-2-8 пригодна для получения аминокислотных смесей с максимальным содержанием эссенциальных аминокислот, в том числе триптофана, и позволяет удалять сопутствующие примеси.

С увеличением pH исходного гидролизата и количества промывных вод увеличивается выход аминокислотной смеси, в том числе триптофана (рис. 4). Выход аминокислотной смеси и содержание в ней нуклеиновых компонентов в зависимости от pH проходит минимум, соответствующий pH 6 (рис. 5).

Пептидная фракция гидролизата, полученного при гидролизе мяса протелином, в процессе очистки не изменяется, что указывает на содержание в гидролизатах низкомолекулярных пептидов, средняя длина которых (до и после очистки) 2,3±0,01 (табл. 3 и 5).

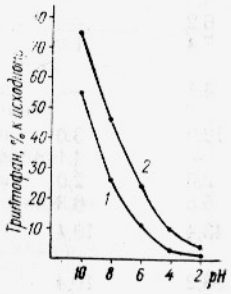


Рис. 4

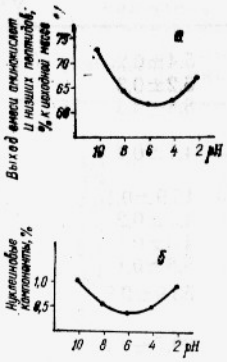


Рис. 5

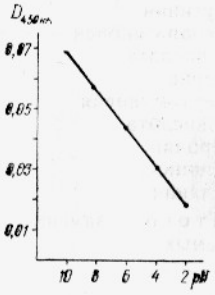


Рис. 6

Рис. 4. Влияние величины pH и количества дистиллированной воды на выход триптофана при промывке смолы ИА-1р:
1 — один объем воды (40 *мл*, 4 V : 1 V смолы); *2* — два объема воды (80 *мл*, 8 V : 1 V смолы).

Рис. 5. Влияние величины pH на выход смеси аминокислот и низших пептидов (*а*) и на содержание нуклеиновых компонентов в выделенной смеси аминокислот и низших пептидов (*б*) при очистке гидролизата кашалотового мяса.

Рис. 6. Влияние величины pH при очистке гидролизата кашалотового мяса на цветность выделенной смеси аминокислот и низших пептидов.

Цветность выделенной смеси с изменением pH почти не меняется (рис. 6). Максимально обесцвечивается гидролизат при pH, близком к 2, но при максимальной потере триптофана. Если цветность 0,05%-ных растворов исходного ферментативного гидролизата составляла 0,48, то цветность 1%-ных растворов выделенной смеси — всего 0,027—0,07, т. е. цветность гидролизата уменьшается в 140 раз.

Таблица 5

Аминокислотный состав мяса кашалота и гидролизата, полученного при гидролизе мяса протелином, % к белку (протеолиз 48 *ч* при 37°, дозировка фермента 0,25%)

Аминокислоты	Исходное сырье	Аминокислоты			
		свободные *		пептидов **	
		до очистки	после очистки	до очистки	после очистки
Триптофан	1,1±0,05	1,1	0,8	—	—
Лизин	12,6±0,2	12,5	12,5	—	—
Треонин	4,3±0,2	4,3	4,3	—	—
Валин	4,1±0,1	4,2	4,2	—	—
Изолейцин	4,1±0,1	4,1	4,1	—	—
Лейцин	8,9±0,2	8,9	8,9	—	—
Метионин	2,2±0,1	2,3	2,3	—	—
Цистин	1,3±0,1	1,4	1,4	—	—
Итого серосодержащих	3,5±0,1	3,7	3,7	—	—
Фенилаланин	4,1±0,3	4,1	3,7	—	—
Тирозин	3,1±0,1	3,1	2,6	—	—
Итого ароматических	7,2±0,3	7,2	6,3	—	—
Итого незаменимых	45,8±0,7	46,0	44,8	—	—

Продолжение табл. 5

Аминокислоты	Исходное сырье	Аминокислоты свободные* до очистки	Аминокислоты свободные* после очистки	Аминокислоты пептидов** до очистки	Аминокислоты пептидов** после очистки
Гистидин	5,4±0,2	5,4	5,3	—	—
Аргинин	6,2±0,3	6,2	6,2	—	—
Аспарагиновая кислота	8,4±0,3	7,4	7,4	1,0	1,0
Серин	4,1±0,2	4,1	4,1	—	—
Глутаминовая кислота	15,9±0,1	12,9	12,9	3,0	3,0
Пролин	4,1±0,2	—	—	4,1	4,1
Глицин	4,0±0,1	2,0	2,0	2,0	2,0
Аланин	5,8±0,1	5,5	5,5	0,3	0,3
Итого заменимых	53,9±0,8	43,5	43,4	10,4	10,4
Всего	99,7±0,1	89,5	88,2	10,4	10,4

* Цистеин не учитывали.
** Определены после гидролиза пептидов HCl.

Установлены оптимальные условия выделения аминокислотной смеси из ферментативных гидролизатов белков мяса кашалота: доведение pH получаемого гидролизата до 10 и нанесение 10 *мл* 1%-ного гидролизата (0,1 *г*) на 10 *мл* смолы ИА-1р.и 30 *мл* смолы КУ-2-8. Далее следует промывка ИА-1р восемью объемами (80 *мл*) воды с последующей промывкой смолы КУ-2-8 200 *мл* воды. Десорбцию аминокислот и пептидов со смолы КУ-2-8 производят 1%-ным раствором аммиака (150 *мл*, проба элюата по нингидрину). Собирают две фракции аминокислот, первую до значения pH<4 и вторую со значением pH>4. Каждую фракцию упаривают отдельно, а потом объединяют и высушивают на вакуум-распылительной сушилке.

При оптимальных условиях сорбции потери ароматических аминокислот в процессе очистки незначительны: триптофана — 27,3, тирозина 16,1 и фенилаланина — 9,8% от исходных количеств в гидролизате или суммарно около 1% общего количества аминокислот. Потерь аминокислот при гидролизе не наблюдалось (см. табл. 5).

По соотношению эссенциальных аминокислот смесь аминокислот из гидролизатов мяса кашалота (табл. 6) отвечает уровню мировых стандартов на средства парентерального питания, например, аминосола, и может быть рекомендована как для пищевых, так и медицинских целей.

Таким образом, выделение смеси аминокислот и пептидов из ферментативных гидролизатов белков мяса кашалота с помощью ионообменных смол отечественного производства типа ИА-1р и КУ-2-8 дает высокий выход аминокислот с низким содержанием сопутствующих примесей: нуклеиновых компонентов менее 1%, минеральных элементов менее 1% с отсутствием тяжелых металлов, а содержание свободных аминокислот не менее 88,2% при содеражнии низших пептидов — 10,4%.

Разработана технология получения пищевой смеси аминокислот и низших пептидов, апробированная на стендовой установке лаборатории технологии ИНЭОС АН ССР. Результаты проверки полностью подтвердили предложенные оптимальные условия гидролиза и выделения смеси аминокислот и низших пептидов.

Таблица 6

Соотношение эссенциальных аминокислот в гидролизате мяса кашалота и средствах парентерального питания

Аминокислота	Рекомендуемые пропорции ГАО/WHO (1973)	Гидролизат мяса кашалота		Аминопептид (СССР)	Аминосол (США)
		до очистки	после очистки		
Триптофан	1	1	1	1	1
Лизин	5,5	11,3	15,6	4,8	7,8
Треонин	4,0	3,9	5,4	2,2	3,8
Валин	5,0	4,0	5,5	4,4	6,7
Изолейцин	4,0	3,8	5,2	0,8	5,0
Лейцин	7,0	8,2	11,2	5,6	8,8
Метионин + цистин *	3,5	3,4	4,6	1,3	4,2
Фенилаланин + тирозин *	6,0	6,5	7,8	3,3	5,8
Итого	36,0	42,1	56,3	23,4	43,1

* Цистин и тирозин отнесены к эссенциальным аминокислотам согласно рекомендациям Комитета ФАО/ВОЗ (1973).

Выход смеси аминокислот составляет 17—19% к массе мяса, а потери — всего 1% ароматических аминокислот от исходного аминокислотного состава. Липиды в выделенной смеси существующими стандартными методами не обнаружены.

Предлагаемая технология производства высокопитательной смеси аминокислот и низших пептидов чрезвычайно проста и не требует специальной аппаратуры, гидролиз может быть осуществлен на любом современном биохимическом заводе.

ВЫВОДЫ

1. Изучен ферментативный гидролиз белков мяса кашалота под действием семи различных протеолитических ферментных препаратов: протелина, актиномицета «771», протофрадина, римопротелина, протосубтилина, рапидазы и проназы (в качестве стандарта) для выявления возможности применения их для получения белковых гидролизатов.

2. Установлено влияние pH среды на глубину гидролиза белков мяса кашалота. Для исследованных ферментов обнаружены следующие оптимальные зоны pH: римопротелин — 7,0—7,2; протосубтилин и рапидаза — 7,3—7,5; протелин — 7,6—7,8; актиномицет «771» — 8,0—8,2; протофрадин — 8,3—8,5.

3. Из всех исследованных ферментов наибольшая глубина расщепления белковых веществ мяса кашалота при температуре 37° характерна для протелина, актиномицета «771» и проназы (при концентрациях 0,25%) и протофрадина (при 1% концентрации). Доказана возможность использования и других менее активных ферментных препаратов за счет увеличения их концентрации от 1,5% (протосубтилин) до 3,5% (рапидаза).

4. Установлена зависимость глубины гидролиза от концентрации субстрата (максимальная концентрация не должна превышать 5% по белку). Оптимальное соотношение субстрата и добавляемой жидкости 1 : 3.

5. При установленных оптимальных режимах гидролиза глубина расщепления белков мяса кашалота (по накоплению свободных аминокислот) при температуре 37° в течение 48 *ч* составляет в зависимости от используемых ферментных препаратов в пределах от 82 (рапидаза) до 90,7% (протелин) и соответственно по содержанию пептидов от 18 до 9,3. При этом пептиды гидролизатов содержат в среднем от 3 до 2,31 аминокислотных остатков. В пептидах остаются связанными частично глутаминовая кислота, глицин, аспарагиновая кислота, аланин и полностью пролин.

6. Разработан метод выделения пищевой смеси аминокислот и низших пептидов из ферментативных гидролизатов белков мяса кашалота с помощью ионообменных смол ИА-1р и КУ-2-8, который дает высокий выход аминокислот с низким содержанием примесей: нуклеиновых компонентов менее 1%, минеральных элементов менее 1% с отсутствием тяжелых металлов. Цветность уменьшается в процессе очистки в 140 раз.

7. Аминокислоты при ферментативном гидролизе полностью сохраняются. При оптимальных условиях очистки на ионообменных смолах наблюдаются незначительные потери ароматических аминокислот (триптофан, тирозин, фениланин) около 1% общего количества аминокислот.

8. Разработана технология получения пищевой смеси аминокислот и низших пептидов из непищевого мяса зубатых китов, которая включает измельчение сырья, ферментацию при оптимальных условиях, обезжиривание на сепараторах и окончательную очистку с помощью ионообменных смол ферментативного гидролизата.

Технология получения пищевой смеси аминокислот апробирована на стендовой установке в лаборатории технологии ИНЭОС АН СССР. Выход сухой смеси аминокислот и пептидов составляет 17—19% массы перерабатываемого мяса.

9. Ферментативные гидролизаты белков мяса кашалота, содержащие все эссенциальные аминокислоты, водорастворимые витамины: B_1, B_2, B_6, PP и фолиевую кислоту, большое число минеральных элементов (калий, фосфор, магний, кальций, железо, медь, цинк, марганец, кобальт и др.) могут быть использованы в качестве питательных сред для микробиологической промышленности при меньшей глубине гидролиза и без очистки гидролизатов.

10. Выделенная смесь аминокислот и низших пептидов, содержащая все эссенциальные аминокислоты, отвечает мировым стандартам на аминокислотные препараты и может быть рекомендована не только для пищевых, но и для медицинских целей и получения L-аминокислот.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Аминокислотный состав автолизатов и гидролизатов пекарских дрожжей и некоторых промышленных аминокислотных смесей.— «Прикл. биохим. и микробиол.», 1975, т. XI, вып. 3, с. 418—421. Авт.: С. В. Витт, М. Б. Сапоровская, Е. А. Пасконова, С. Б. Никитина, В. К. Садовская; В. М. Беликов.

Государственная фармакопея (ГФС) СССР, 10-е изд. М., «Медицина», 1968, с. 752—753.

Каверзнева Е. Д. Стандартный метод определения протеолитической активности для комплексных препаратов протеаз.—«Прикл. биохим. и микробиол.», 1971, т. VII, вып. 2, с. 225—228.

Королева Е. И., Мешкова Н. П. Практическое руководство к занятиям по биохимии животных. М., Изд-во МГУ, 1972, 90 с.

Крайнова Л. С. Определение макро- и микроэлементов в мышцах рыб.— «Известия вузов СССР. Пищевая технология», 1968, № 5, с. 173—176.

Лысова А. С. Исследование процесса ферментации каспийской кильки с целью получения пищевого белкового концентрата. Автореферат диссертации на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. Калининград, 1971.

Методика технохимического исследования рыбы и беспозвоночных. М., ВНИРО, 1967, с. 47—63.

Методы определения витаминов. Под ред. В. А. Девятнина. М., Пищепромиздат, 1954, с. 30—50.

Мосолов В. В. О закономерностях кинетики ферментативного гидролиза глобулярных белков. Автореф. дисс. на соискание уч. степ. канд. биол. наук. М., 1955, с.

Окорокова Ю. И., Еремин Ю. Н. Гигиена питания. М., «Медицина», 1973, 366 с.

Плохинский Н. А. Биометрия. М., Изд-во МГУ, 1970, 367 с.

Рыба, рыбопродукты и вспомогательные материалы. М., Изд-во стандартов, 1972, с. 341—343.

Спирин А. С. Спектрофотометрическое определение суммарного количества нуклеиновых кислот.— «Биохимия», 1958, т. 23, вып. 5, с. 656—662.

Фениксова Р. В. Биосинтез ферментов микроорганизмами. В. Кн.: Ферменты микроорганизмов. М., 1973, с. 7—25.

Хлебникова И. М. pH-метрический метод определения аминного азота.— «Лабораторное дело», 1972, № 7, с. 443.

Dalby, A., Chia-Yin Tsai. Acetic anhydride requirement in the colorimetric determination of tryptophan. Anal. Biochem., 1975, v. 63, N 1, pp. 283—285.

FAO/WHO Ad Hoc Expert Committee on Energy and Protein Requirements, 1973, Rep. 522.

Moore St., W. H. Stein. A modified ninhydrin reagent for the pnotometric determination of amino acids and related compounds. J. Biol. Chem., 1954, v. 211, pp. 907—914.

Opienska-Bleuth I., Charezinski M., Berbec H. A new rapid method of determining tryptophan. Anal Biochem. 1963, v. 6, N 1, pp. 69—76.

Tommel, D. H. I., Vliegenthart I. F. G., Pendors T. I., Aren S. I. F. A method for the separation of peptides and α-amino acids. Biochem. J., 1968, v 107, N 3, p. 335—340

Wood, I. D. Biochemical studies on sockeye salmon during spawning migration. The non-protein nitrogenous constituents of the muscle. Can. J. Biochem. Physiol., 1958, v. 36, N 8, pp. 833—838.

INVESTIGATIONS OF ENZYMATIC HYDROLYSIS OF PROTEINS FROM THE FLESH OF SPERM WHALES AIMED AT PRODUCING EDIBLE AMINO ACID MIXTURES

Popov N. I., Mrochkov K. A.

Summary

The optimum conditions for enzymatic hydrolysis of proteins from the flesh of sperm whales with seven proteolytic enzymatic preparations obtained by microbiological synthesis are ascertained. A possibility of obtaining hydrolyzates with high proteolytic activities is demonstrated.

The method of isolating edible amino acid mixtures and lower peptides from the enzymatic hydrolyzates of proteins from the sperm whale flesh with application of ion-exchange resins which provide a high yield of amino acids with a low admixture content (less than 1% of nucleic components, less than 1% of mineral elements without heavy metals whereas the content of free amino acids is not less than 88.2% and that of lower peptides is 10.4%), is described.

The isolated mixture of edible amino acids and peptides containing all essential amino acids corresponds to the world standards and may be recomended not only for human consumption but also for medical use and production of L-amino acids.

Том 139 | Труды Всесоюзного научно-исследовательского института морского рыбного хозяйства и океанографии (ВНИРО) | 1979

УДК 664.957

ГИГРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАНУЛИРОВАННОЙ РЫБНОЙ КОРМОВОЙ МУКИ

В. А. Исаев, Калининградрыбпром
В. Н. Бохан, КТИРПиХ

На качество рыбной кормовой муки влияет ее конечная влажность после обработки в сушильных барабанах рыбомучной установки. Мука гигроскопична, поэтому часто в процессе производства ее стараются высушить до содержания в ней влаги 4—5%, чтобы после транспортирования морем ее влажность не превысила допустимых (по ГОСТ 2116—71) 12%; это приводит к ужесточению режима сушки и денатурации белка.

Гранулирование муки, несмотря на значительное сокращение ее удельной поверхности, не при любом микроклимате в трюме обеспечивает сохранность ее качества.

Стойкость муки к поглощению или потере влаги определяется ее ровновесной влажностью при определенных параметрах окружающей среды. Для определения стойкости гранулированной рыбной кормовой муки при транспортировании и хранении были исследованы ее гигроскопические свойства. На основании изменения массы гранулированной кормовой муки при выдерживании в воздухе с различной относительной влажностью следовало установить диапазон изменения ее влажности, направление этих изменений, а также определить изменения ее органолептических показателей.

Методика исследований была такой же, как и при изучении гигроскопических свойств рассыпной кормовой муки: гранулы кормовой муки выдерживали в эксикаторах над растворами серной кислоты для создания относительной влажности воздуха 60, 75 и 90% и над насыщенным раствором сульфата калия для создания влажности, близкой к 100% (Колчев, 1940).

Весовую концентрацию серной кислоты в каждом эксикаторе и соответствующую ей относительную влажность воздуха устанавливали по Справочнику химика (1965) и графику, построенному на основе этих данных.

Параметры исследования по относительной влажности воздуха (60, 75, 90 и 100%) и по температуре ($t = 20°C$) были выбраны при анализе условий хранения кормовой муки в трюме судна при транспортировании ее из района промысла. За основу взяты наблюдения, проведенные на плавбазах «Ленинская искра» и «Балтийская слава». Влажность воздуха в трюмах регистрировалась самопишущим гигрометром (рис. 1).

Относительная влажность воздуха в трюмах колебалась в среднем от 60 до 95%, а температура — от 14 до 26°. Поскольку установлено, что температура окружающей среды влияет на содержание влаги в исследуемых объектах не столь резко, как относительная влажность воздуха, и в большинстве случаев в температурном интервале 10°C нет четкой зависимости влагосодержания от температуры (Кривошеев,

1974; Рейтман, Мальцев, 1969; Колчев, 1940), все исследования проводили при температуре 20°С и относительной влажности воздуха 60, 75, 90 и 100%.

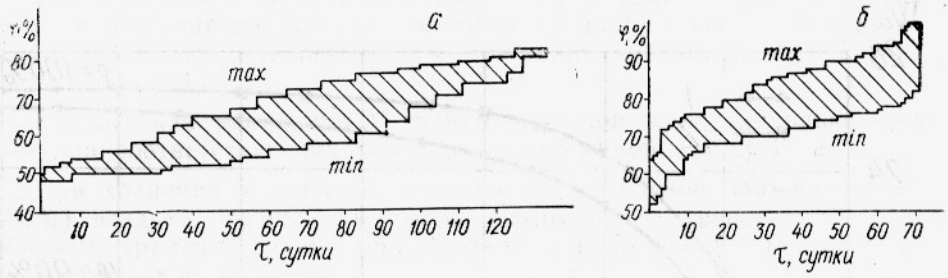


Рис. 1. Диаграмма распределения влажности воздуха в мучных трюмах плавбаз «Ленинская искра» (*а*) и «Балтийская слава» (*б*).

Образцы массой 5±0,02 *г* помещали в стеклянные бюксы диаметром 5 *см* и высотой 3 *см*, которые ставили на перфорированные фарфоровые подставки, установленные в эксикаторы с хорошо притертыми крышками. В нижнюю часть эксикатора наливали раствор серной кислоты или сульфата калия в концентрации, соответствующей условиям данного опыта.

Количество поглощаемой влаги устанавливали по изменению массы муки. Незначительное колебание массы в течение нескольких дней служило признаком достижения равновесной влажности.

Определяли средний прирост массы образцов муки за каждые сутки (в %). Исходную и конечную влажность муки определяли с помощью экспресс-влагомера ЭМ-1. Повторность опыта была трехкратной.

Исследовали цилиндрические гранулы диаметром 8 *мм* и высотой 16 *мм*, полученные в лабораторных условиях из кормовой рыбной муки с частицами размером от 0,06 до 5 *мм*. Для сравнения исследовали образцы рассыпной кормовой муки. Результаты опытов изображены графически (рис. 2 и 3).

Как видно из графиков, гранулированная кормовая мука при хранении в исследуемом интервале относительной влажности поглощает влагу из воздуха, причем с максимальной скоростью — в первые сутки; затем скорость поглощения снижается и в момент равновесия практически достигает нуля.

Время, необходимое для достижения равновесия, и количество поглощаемой влаги зависят от относительной влажности воздуха. Так, при относительной влажности воздуха 75% равновесная влажность гранулированной муки устанавливается через 8 суток и составляет около 12%, при влажности 90% — на 24-е сутки и составляет около 20%, а при 100% — тоже на 24-е сутки, но составляет более 25%.

По изотермам сорбции влаги гранулированной кормовой муки в сравнении с рассыпной, приведенным на рис. 3, можно судить о характере связи влаги с материалом. Эти изотермы аналогичны и образуют плавные кривые без сингулярных точек, что характерно для капиллярно-пористого коллоидного тела, у которого отсутствует резкая граница между отдельными видами связи влаги с материалом. На изотермах гранулированной кормовой муки, аналогичных изотермам рассыпной, прослеживаются три участка: начальный (0—15%), выпуклый по отношению к оси ординат, средний (15—65%), почти прямолинейный и конечный (65—100%), вогнутый по отношению к оси ординат.

Начальный участок по классификации А. В. Лыкова и Ленгмюра (Гинзбург, 1973) соответствует образованию мономолекулярного слоя, средний — образованию полимолекулярного слоя и конечный — капиллярной конденсации.

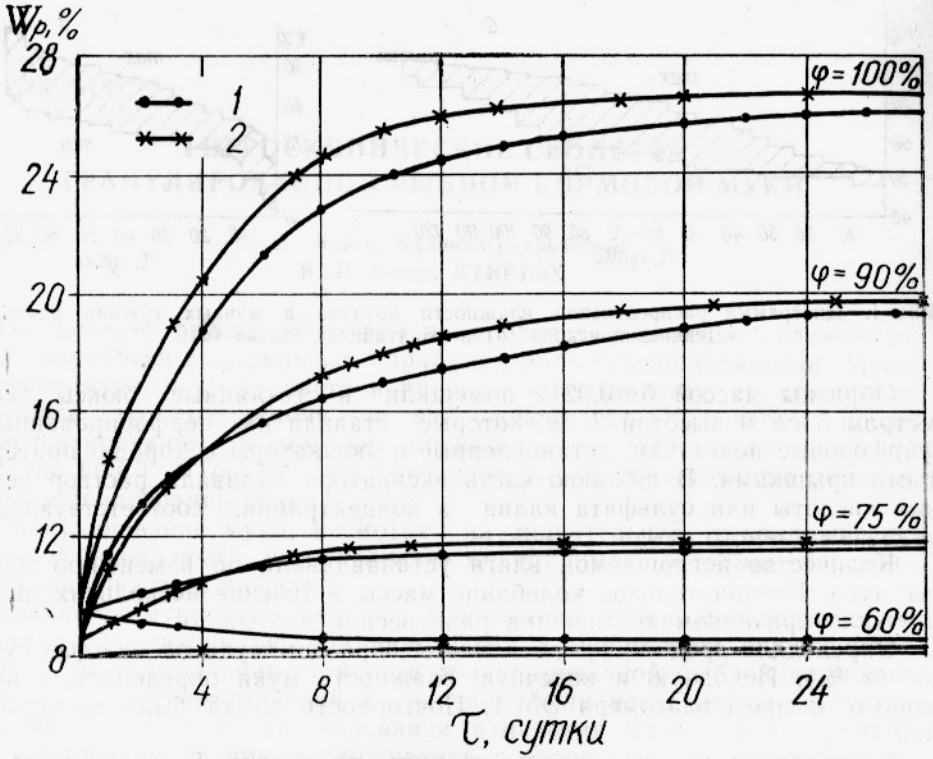


Рис. 2. Динамика сорбции влаги кормовой рыбной мукой (при t=20°С): *1* — гранулированной; *2* — рассыпной.

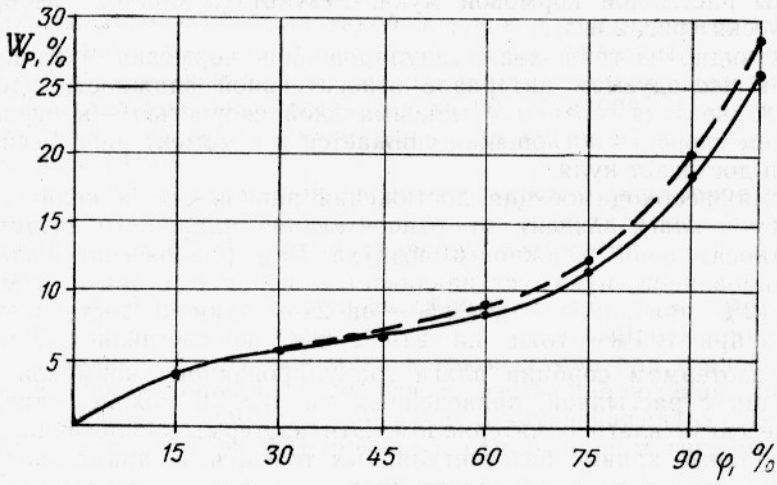


Рис. 3. Изотермы сорбции влаги кормовой рыбной мукой (——) гранулированной; ————рассыпной).

Из сравнения результатов исследований гигроскопических свойств кормовой рыбной муки в гранулах и рассыпной следует, что мука в гранулах при одинаковых условиях хранения менее гигроскопична, чем

рассыпная (см. рис. 2). Кривые сорбции влаги гранулами располагаются ниже соответствующих кривых сорбции влаги рассыпной муки, так как гранулы имеют меньшую поверхность адсорбции и поэтому медленнее поглощают влагу и дольше достигают равновесия.

Так, при относительной влажности 90% и температуре 20°С равновесие у гранулированной муки достигается на 14 сутки, у рассыпной — на 10 сутки; при влажности 75% — у гранулированной на 8 сутки, у рассыпной на 6 сутки.

Равновесная влажность у гранулированной муки несколько ниже, чем при соответствующих условиях у рассыпной (см. рис. 2).

При хранении в условиях высокой относительной влажности (90—100%) воздуха поверхность гранул покрывается трещинами. Таким образом, хранение гранул при высокой относительной влажности воздуха снижает их качество.

Кроме того, влажность воздуха влияет на органолептические показатели качества гранулированной муки так же, как и рассыпной. В условиях высокой влажности гранулы темнеют, приобретают запах плесени, а затем покрываются плесенью.

При относительной влажности $\varphi = 100\%$ у гранул рыбной муки плесень появилась на 11-й день, у рассыпной — на 10-й; при $\varphi = 90\%$ — у гранул на 23-й день, у рассыпной — на 21%; при $\varphi = 75$ и 60% плесень на гранулах не появилась, а на рассыпной появилась на 80-й день хранения только при $\varphi = 75\%$.

Таким образом, во избежание разрушения гранул кормовой муки и для сохранения ее качества относительная влажность воздуха в трюме не должна превышать 75% при температуре 15—20°С.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы гигроскопические свойства кормовой муки рассыпной и гранулированной в интервале относительной влажности воздуха 60—100%, которая соответствовала относительной влажности в трюмах плавбаз.

2. Установлено, что интенсивность поглощения влаги и равновесная влажность кормовой муки возрастают с увеличением относительной влажности (φ) воздуха, достигая максимальных значений при $\varphi = 100\%$. Гранулированная кормовая мука менее гигроскопична, чем рассыпная.

3. Стабильность гранул и органолептических показателей муки достигается ее хранением при относительной влажности воздуха, не превышающей 75%.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Гинзбург А. С. Основы теории и техники сушки пищевых продуктов. М., «Пищевая промышленность», 1973, 528 с.

Колчев В. В. Гигроскопичность рыбной муки и ее изменения в различных условиях. Труды ВНИРО, 1940, т. 15, с. 51—72.

Кривошеев Ю. И. Исследование гигротермического равновесия и методика построения тепловых диаграмм равновесного влагосодержания гигроскопических грузов. Реферат диссер. на соискание уч. степени канд. техн. наук. Одесса, 1974, 24 с.

Рейтман М. Г., Мальцев П. М. Гигроскопические свойства и равновесная влажность хмеля. «Известия вузов. Пищевая технология», 1969, № 1, с. 31—35.

Справочник химика, т. III, изд. «Химия», М.—Л., 1965, с. 517—524.

HYGROSCOPIC PROPERTIES OF GRANULAR FISH MEAL

Isaev V. A., Bokhan V. N.

Summary

The hygroscopic properties of granular and loose fish meal were investigated at storage when the relative humidity of air ranged from 60 to 100%. The granular meal is less hygroscopic than loose fish meal. The intensity of moisture absorption increases with a rise in the relative humidity of air. It is recommended that fish meal should be kept in the air with the relative humidity of not more than 75%.

Том 139 | Труды Всесоюзного научно-исследовательского института морского рыбного хозяйства и океанографии (ВНИРО) | 1979

УДК 665.215+665.215

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АНТИОКИСЛИТЕЛЕЙ ДЛЯ СТАБИЛИЗАЦИИ ВЕТЕРИНАРНОГО ЖИРА

Ф. М. Ржавская, Т. М. Меняева (ВНИРО)
И. П. Скупова, В. Н. Головченко, Л. Г. Заметалина (КаспНИРХ)

Одним из источников ветеринарного жира являются вторичные продукты (бульоны), получаемые при производстве кормовой рыбной муки прессово-сушильным способом.

Производство ветеринарного жира часто носит сезонный характер и осуществляется на предприятиях определенных водных бассейнов, поэтому жир транспортируют и хранят длительное время.

Подверженность жиров рыб окислительной порче под воздействием кислорода воздуха (Ржавская, 1976) и необходимость их длительного хранения обусловливают важность использования ингибиторов для торможения окисления ветеринарного жира. В связи с этим была исследована эффективность некоторых антиокислителей (бутиокситолуола (БОТ), дилудина и сантохина*) для стабилизации такого жира. Жир, заготовленный для этих целей в экспедиционных условиях, по количеству свободных жирных кислот отвечал требованиям действующей технической документации и содержал немного продуктов окисления и гидролиза, что подтверждают приведенные ниже показатели.

Характеристика исходного жира

Кислотное число, *мг* КОН/*г*	2,2
Перекисное число, % йода	0,05
Содержание оксиранового кислорода, *мг* %	14,8
Альдегидное число, *мг* % коричного альдегида	6,2
Содержание оксикислот *, %	0,4
Йодное число, % иода	164,9
Содержание неомыляемых веществ, %	2,2

* Продуктов окисления, не растворимых в петролейном эфире.

В береговых условиях, кроме антиокислителей, в жир был введен витамин А, для чего использовали концентрат синтетического витамина А с очень высокой активностью (около 1 млн. *м. е.* в 1 *г* косточкового масла) во избежание влияния посторонних примесей. Уровень витамина А в жире соответствовал 1300 *м. е./г* против 1000 *м. е./г*, предусмотренных действующим ГОСТом.

Активность БОТ, дилудина и сантохина применительно к использованному жиру исследовали путем наблюдений за изменениями значений перекисных чисел жира при 30°С в присутствии разных доз антиокислителей. Построенные по полученным данным кинетические кри-

* Сантохин был любезно предоставлен польскими коллегами.

вые (рис. 1), показывают, что стабилизирующее действие оказывают все антиокислители, но по своей активности они неодинаковы. Сантохин, вопреки имеющимся литературным данным, менее активен, чем бутилокситолуол, который дал наибольший стабилизирующий эффект: перекисное число, соответствующее 0,1% иода, жир в присутствии 0,2% БОТ приобретал после 30 *ч* его экспозиции при 30°С, а в при-

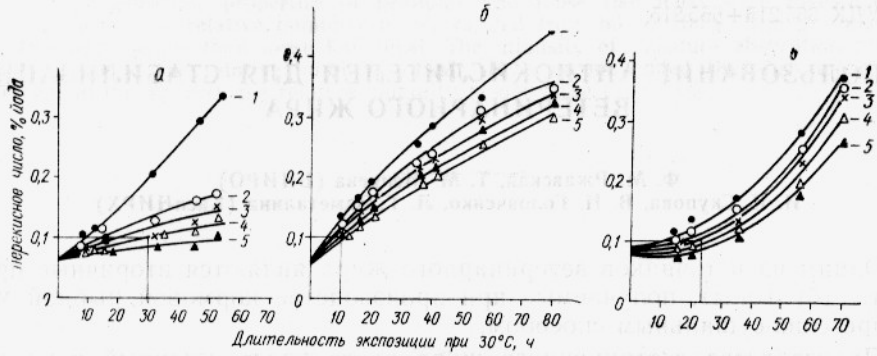


Рис. 1. Кинетические кривые изменений перекисных чисел ветеринарного жира при 30°С в присутствии разных доз антиокислителей:
а — бутилокситолуола; *б* — дилудина; *в* — сантохина;
1 — контроль; *2* — 0,05%; *3* — 0,1%; *4* — 0,2%; *5* — 0,4% (для графика *б* — 0,4 и 0,6% дилудина).

сутствии сантохина — после 20 *ч*. Несоответствие экспериментальных данных литературным, по-видимому, можно объяснить свойствами испытанного образца сантохина.

Дилудин проявил наименьшую антиокислительную активность — перекисное число в присутствии 0,2% дилудина, соответствующее 0,1% иода, жир приобретал уже после 10 *ч*.

Ингибирующий эффект всех испытанных антиокислителей с повышением их концентраций возрастал. В связи с этим в витаминизированные образцы жира вводили названные антиокислители в трех разных дозах: 0,1; 0,2 и 0,6%. Первые две дозы рассматривали как предполагаемые к практическому использованию; последняя доза применена для сравнения.

Витаминизированные образцы жиров с антиокислителями хранили при 10°С и в периодически отбираемых пробах определяли значения показателей степени окисления: перекисных, кислотных, альдегидных чисел, а также содержание оксиранового (эпоксидного) кислорода и оксикислот. Перекисное и кислотное числа определяли стандартными методами, альдегидное число — по реакции с бензидином (Любавина, 1964; Ржехин и др., 1961; Holm et al., 1957), содержание эпоксисоединений — по реакции с бромистым водородом (Руководство по методам исследования, 1967; Reports..., 1957), окискислот — по количеству продуктов окисления, не растворимых в петролейном эфире (Руководство по методам исследования, 1967).

Кроме того, в начале и конце хранения определяли состав жирных кислот методом газо-жидкостной хроматографии (Бечфильд и Сторрс, 1964; Курко, 1965; Ржавская, 1970; Ржавская и др. 1972: Ржавская и Макарова, 1974; Ржавская, 1976; Ackmah, 1953; Burgner, 1965).

Перекисные числа во всех образцах жиров, как правило, возрастали, особенно во втором периоде хранения (табл. 1). Исключение составлял контрольный образец, у которого после 165 суток хранения был отмечен спад, за которым последовал еще более резкий рост значения перекисного числа.

Таблица 1

Изменения перекисных чисел, содержания оксиранового (эпоксидного) кислорода и оксикислот * в витаминизированном жире во время его хранения при 10°С в присутствии антиокислителей

Антиокислитель, % к массе жира	Перекисное число, % иода						Содержание оксиранового кислорода, *мг* %						Содержание оксикислот, %		
	Длительность хранения, сутки														
	0	44	98	165	234	469	0	44	98	65	381	434	0	155	434
							Контроль								
—	0,05	0,11	0,18	0,41	0,32	1,06	14,8	—	36,1	70,0	30,0	80,4	0,4	0,6	1,8
							Бутилокситолуол								
0,1	0,05	0,10	0,11	0,15	0,18	0,33	14,8	22,1	21,6	40,6	54,0	76,0	0,4	0,5	0,7
0,2	0,05	0,09	0,08	0,15	0,18	0,26	14,8	22,6	21,6	40,2	44,0	52,0	0,4	0,5	0,6
0,6	0,05	0,09	0,08	0,15	0,12	0,12	14,8	—	16,8	40,0	44,0	33,0	0,4	0,5	0,6
							Дилудин								
0,1	0,05	0,12	0,10	0,15	0,17	0,30	14,8	—	21,0	59,5	51,0	81,0	0,4	0,5	1,7
0,2	0,05	0,11	0,10	0,15	0,23	0,30	14,8	20,8	21,6	51,5	43,0	80,0	0,4	0,5	1,2
0,6	0,05	0,10	0,08	0,15	0,23	0,27	14,8	—	21,0	43,4	59,0	80,0	0,4	0,5	0,8
							Сантохин								
0,1	0,05	0,10	0,08	0,16	0,21	0,33	14,8	—	29,7	51,0	51,0	65,0	0,4	0,5	0,7
0,2	0,05	0,09	0,08	0,15	0,19	0,36	14,8	—	27,3	46,0	34,0	113,0	0,4	0,5	0,7
0,6	0,05	0,08	0,08	0,15	0,14	0,21	14,8	—	25,3	34,0	46,0	69,0	0,4	0,5	0,7

* Продукты окисления, нерастворимые в петролейном эфире.

Введение антиокислителей сдерживало накопление перекисных соединений. К концу хранения наименьшие значения перекисных чисел были у образцов жиров, стабилизированных БОТ; в образцах жиров, стабилизированных дилудином и сантохином, содержание перекисных соединений было примерно на одном уровне. Повышение дозы БОТ снижало интенсивность накопления перекисных соединений и к концу хранения минимальное количество перекисей зафиксировано в образце жира с 0,06% БОТ. Для сантохина существенно лишь повышение дозы с 0,2 до 0,6%.

Содержание оксиранового кислорода до 165 суток возрастает с 14,8 до 70 *мг*/% в образце без антиокислителя и до 34—59 *мг*/% в присутствии антиокислителей (см. табл. 1).

В контрольном образце и образцах с 0,1 и 0,2% дилудина и с 0,2% сантохина после 165 суток отмечен спад, а к концу хранения — рост содержания оксиранового кислорода. В остальных образцах его количество возрастало — менее интенсивно в присутствии БОТ и в некоторых случаях сантохина, более интенсивно — в присутствии дилудина. Повышение дозы антиокислителя тормозит накопление этих продуктов

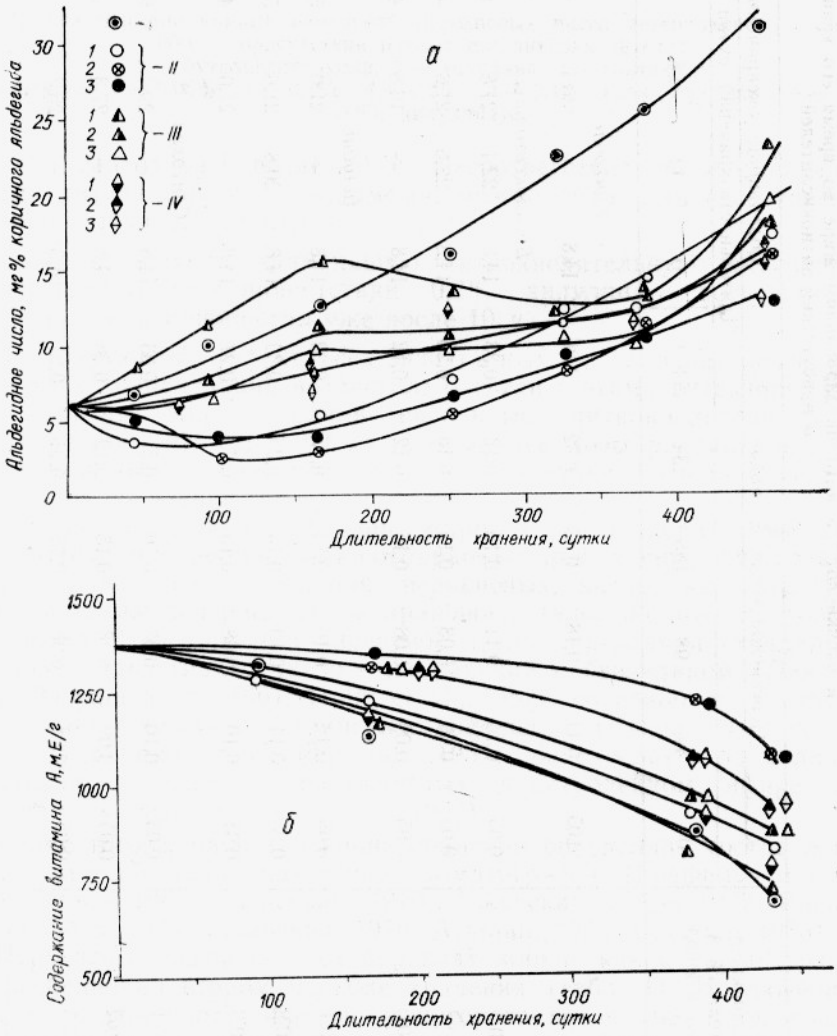


Рис. 2. Изменения альдегидных чисел ветеринарного жира (*а*) и содержание в нем витамина А (*б*) во время его хранения при 10°С в присутствии антиокислителей; *I* — контроль; *II* — БОТ; *III* — дилудин; *IV* — сантохин (*1* — 0,1%, *2* — 0,2%, *3* — 0,6%).

окисления. Исключение составляет жир с 0,2% сантохина, в котором к концу хранения зафиксировано максимальное количество оксиранового ислорода.

Содержание оксикислот (продуктов окисления, не растворимых в петролейном эфире) к 165 суткам хранения мало изменилось, но к концу хранения повысилось в контрольном образце и образце жира с 0,1% дилудина — с 0,4 до 1,8 и 1,7% соответственно (см. табл. 1). В остальных образцах жиров количество оксикислот составляло 0,6—0,7%..

Альдегидное число (рис. 2а) в контрольном образце жира (без антиокислителя) все время возрастает, к 165 суткам хранения — почти вдвое, а к концу хранения — в 4 раза. Присутствие антиокислителей снижает интенсивность накопления контролируемых альдегидов.

Активность того или иного антиокислителя в определенной мере зависит от длительности хранения жира. Так, повышенная активность БОТ по сравнению с другими антиокислителями отчетливо проявляется в течение 380 суток; при этом эффективность дозировки в 0,2 и 0,6% одинакова. При последующем хранении эффективность антиокислителей, особенно БОТ и сантохина, несколько нивелируется; проявляется преимущество максимальных доз (0,6%). К концу хранения наибольшее значение альдегидного числа, кроме контрольного образца (около 29 *мг*% коричного альдегида), зафиксировано у образца с 0,1% дилудина (около 23 *мг*% коричного альдегида).

Содержание витамина А во всех образцах жира к концу хранения заметно уменьшилось (рис. 2*б*). Присутствие антиокислителя способствует сохранению активности витамина А. Наиболее эффективно потерю активности витамина А тормозит бутилокситолуол (особенно в концентрации 0,2 и 0,6%), наименее эффективно — дилудин, сантохин занимает промежуточное положение. При этом повышение концентрации дилудина и сантохина с 0,1 до 0,2% оказывается эффективным, а дальнейшее повышение концентрации до 0,6%, как и в случае применения БОТ, не оказывает сдерживающего влияния на снижение активности витамина А.

Таблица 2

Изменения кислотных (исходное 2,2 *мг* КОН/*г*) и иодных (исходное 164,9% иода) чисел витаминизированного жира в присутствии антиокислителей после хранения в течение 470 суток

Доза антиокислителя, % к массе жира	Кислотное число, *мг* КОН/*г*	Йодное число, % йода
	Контроль	
—	2,5	179,0
	Бутилокситолуол	
0,1	2,5	169,5
0,2	2,4	168,8
0,6	2,4	163,5
	Дилудин	
0,1	2,6	176,9
0,2	2,6	173,2
0,6	2,4	172,4
	Сантохин	
0,1	2,6	172,8
0,2	2,6	168,9
0,6	2,3	162,4

Кислотные числа жира во время его хранения практически не изменились (табл. 2) вследствие того, что при производстве жира липолитические ферменты были инактивированы, а окисление жира не достигло такого уровня, который сопровождается образованием свободных кислот пониженного молекулярного веса.

Количественные изменения соотношения отдельных жирных кислот отражают изменения йодных чисел (табл. 3). К концу хранения у контрольного образца на 6,7% повысилось содержание самой высоконенасыщенной кислот — докозагексаеновой (22 : 6) и несколько возросло количество ейкозапентаеновой (20 : 5). При этом соответственно несколько снизилось содержание других доминирующих кислот (16 : 0

и 18 : 1). Присутствие антиокислителей сдерживает повышение степени ненасыщенности жира; в большей мере это относится к бутилокситолуолу, в меньшей — к дилудину и сантохину. При использовании бутилокситолуола четко проявляется положительное влияние повышения дозы антиокислителя, которое менее выражено у двух других антиокислителей.

Таблица 3

Изменения состава жирных кислот ветеринарного жира при длительном хранении

Кислоты	Контроль (без АО)		Антиокислитель, % к массе жира								
			бутилокситолуол			дилудин			сантохин		
	исходный	после хранения	0,1	0,2	0,6	0,1	0,2	0,6	0,1	0,2	0,6
12 : 0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
13 : 0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
14 : 0	6,3	6,6	6,7	6,4	6,6	6,7	6,6	6,5	6,9	6,8	6,8
14 : 1ω5*	0,6	0,7	0,3	0,5	0,6	0,5	0,4	0,5	0,4	0,5	0,3
15 : 0	0,7	0,8	0,8	1,0	0,8	0,5	0,6	0,7	0,8	0,7	0,5
15 : 1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,4	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
16 : 0	29,8	26,5	26,4	28,2	29,4	27,9	28,1	28,1	29,6	28,6	28,8
16 : 1ω7*	11,9	10,0	10,4	11,0	11,7	9,8	10,2	10,0	10,8	10,4	10,9
16 : 2	1,9	1,3	0,5	0,5	2,4	0,8	0,8	0,9	1,0	1,0	0,8
17 : 0	0,8	1,1	1,0	1,1	0,8	1,1	1,0	1,1	0,2	0,8	1,1
17 : 1ω8*	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
18 : 0	2,9	2,6	2,2	2,9	3,0	2,7	2,9	2,8	3,4	3,0	2,9
18 : 1ω9*	17,4	15,6	15,2	16,2	17,7	15,2	15,7	16,7	16,8	16,3	17,0
18 : 2ω6	1,0	1,9	1,0	2,6	1,1	1,1	1,4	1,6	1,6	2,0	2,2
18 : 3ω3	0,5	0,3	0,5	0,5	0,5	0,3	0,4	0,5	0,4	0,3	0,3
18 : 4ω3	3,7	3,2	4,0	4,4	3,8	6,7	5,9	5,5	4,6	5,8	4,7
19 : 0	0,1	0,3	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
19 : 1ω9*	0,5	0,8	0,5	0,7	0,6	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1
20 : 1ω9*	1,5	0,5	1,2	0,7	1,7	1,6	1,5	1,4	1,5	1,5	1,1
20 : 2ω6	0,1	0,5	0,6	0,7	<0,1	0,3	0,4	0,5	0,6	0,6	0,4
20 : 3ω6	0,5	0,8	0,4	0,5	0,6	0,4	0,5	0,6	0,6	0,6	0,4
20 : 4ω6	0,5	0,8	0,4	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,4	0,6
20 : 4ω3	1,0	0,8	0,6	1,0	1,1	1,4	1,2	1,0	0,9	0,7	0,8
20 : 5ω3	5,5	7,0	8,4	4,9	5,7	6,2	7,1	5,9	6,0	8,3	3,8
22 : 1ω11*	0,7	0,5	0,9	0,7	0,8	0,7	0,5	0,6	0,2	0,4	0,8
22 : 6ω3	11,8	17,1	17,6	14,6	12,1	14,8	13,8	14,2	13,0	10,8	14,3
Насыщенные	40,8	38,1	37,4	39,7	41,0	39,2	39,5	39,5	41,2	40,2	40,4
Мононенасыщенные	32,7	28,2	28,6	29,9	33,6	28,3	28,6	29,5	29,9	29,3	30,3
Полиненасыщенные	26,5	33,7	34,0	30,4	25,4	32,5	31,9	31,0	28,9	30,5	29,3

* Возможны и другие изомеры.

ВЫВОДЫ

1. В результате исследования изменений ветеринарного жира во время его хранения при 10°С в присутствии разных доз бутилокситолуола (БОТ), дилудина и сантохина (этоксиквина) установлена эффективность и целесообразность использования антиокислителей для торможения окисления жира и стабилизации витамина А.

2. Выявлена более высокая эффективность БОТ по сравнению с дилудином и сантохином, занимающим промежуточное положение между первыми двумя антиокислителями. Показано, что действие анти-

окислителя усиливается с повышением их концентрации в испытанных пределах (0,1—0,6 к массе жира) и в наибольшей степени выражено у БОТ, в наименьшей — у дилудина.

В соответствии с этим для испытаний в производственных условиях следует рекомендовать БОТ в концентрации 0,2%, которая по существующим нормативам для комбикормов вполне допустима.

3. В связи с тем, что по литературным данным активность сантохина в ряде случае превосходит БОТ, необходимы дополнительные исследования с использованием доброкачественного сантохина отечественного производства для окончательного суждения о сравнительной эффективности БОТ и сантохина применительно к ветеринарному жиру.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Берчфилд Г., Сторре Э. Газовая хроматография в биохимии М., «Мир», 1964, 619 с.

Курко В. И. Газохроматографический анализ пищевых продуктов. «Пищевая промышленность», 1965, 236 с.

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

Ржавская Ф. М. Газо-жидкостная хроматография жирных кислот. ОНТИ ВНИРО, 1970, 62 с.

Ржавская Ф. М., Дубровская Т. А., Макарова А. М. Полярные фазы в газожидкостной хроматографии жирных кислот морских организмов. ОНТИ ВНИРО, 1972, 38 с.

Ржавская Ф. М., Макарова А. М. Влияние неомыляемых веществ липидов печени трески и усатых китов на разделение смеси метиловых эфиров жирных кислот методом газо-жидкостной хроматографии. Труды ВНИРО, 1974, т. 95, с. 120—124.

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

Ржехин В. П., Погонкина Н. И., Соловьева Э. К., Соловьева И. К. К вопросу определения альдегидов в растительных маслах. Труды ВНИИЖ, 1961, вып. 2, с. 138—153.

Руководство по газовой хроматографии. Под ред. А. А. Жуховицкого. М., «Мир», 1969, 503 с.

Руководство по методам исследования, технохимическому контролю и учету производства в масложировой промышленности, т. I, кн. 1, Л., 1967, с. 1002—1004.

Ackman, R. G. Structural correlation of unsaturated fatty acid esters through graphical 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. and 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.

Holm, W. K. Ekbom, G. Wode. Determination of the extent of oxidation of fats. J. Am. Oil Chem. Soc., 1957, v. 34, No. 12, p. 606—609.

Reports of the Subcommittee in oxirane oxygen. J. Am. Oil Chem., Soc., 1957, v. 34, No. 9, p. 476—477.

THE USE OF ANTIOXIDANTS FOR STABILIZATION OF VETERINARY OIL

Rzhavskaya F. M., Menyaeva T. M., Skupova I. P., Golovchenko V. N., Zametalina L. G.

Summary

The investigation of changes in veterinary oil during the storage at the temperature of 10°C with addition of various doses of antioxidants, e. g. BHT (2,6-di-tetriary-butylparacresol), Diludin (2,6-dimethyl-3,5 dicarbethoxy-1,4-dihydropyridine) and Santoquin (6-ethyl-2,2,4-trimethyl-1,2-dyhydroquinoline) have shown that the antioxidants involved are very effective and may be used to retard oxidation of oil and to preserve the activity of vitamin A.

It is recommended that BHT in the concentration of 0.2% to the weight of oil should be tested under processing conditions so far as such a concentration is permissible for combined feeds.

Том 139 | Труды Всесоюзного научно-исследовательского института морского рыбного хозяйства и океанографии (ВНИРО) | 1979

УДК 664.86

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ФОРМАЛИНА ДЛЯ ОБРАБОТКИ ВОДОРОСЛЕЙ

Н. И. Рехина, Ю. Г. Воронова (ВНИРО)
Е. И. Медведева, Л. И. Бойко, Т. А. Качан (ОИСИ)

Очистка агароида — извлечение из него примесей, в частности азотсодержащих веществ, усложняет получение этого продукта. Величина содержания примесей в готовом продукте зависит от свойств филлофоры нервоза и технологии получения агароида.

Для удаления азотсодержащих веществ и осветления экстрактов агароида на Одесском агаровом заводе применяют очистку с помощью тонкоизмельченного древесного угля с последующим удалением его фильтрацией.

Цель наших исследований — установить возможность использования растворов формальдегида (формалина) для уменьшения перехода азотсодержащих веществ в экстракт и определить оптимальную концентрацию растворов формальдегида.

Соединения формальдегида широко используют в качестве антисептика икры лососевых (Стручков, 1972), консерванта животного корма (Wright, 1971), а в последнее время и для консервирования растительного сырья (морских водорослей) «задубливанием» содержащихся в нем белков (Лукачев, 1972, 1974; Лукачев, Почкалов, 1970; Шмелькова, Калугина, 1973).

Соединения формальдегида (параформальдегида, гексаметилентетрамина) добавляют к пищевым продуктам (икре, рыбе, рыбным консервам и жирам) в количестве 0,1—0,25% (Лемешек-Ходоровская, 1969; Стручков, 1972).

Сотрудники института питания АН СССР, занимаясь проблемой мутагенности и канцерогенности различных добавок к пищевым продуктам, установили, что формальдегид, проявляя себя как мутагенный агент, не обладает канцерогенными свойствами (Штенберг и др., 1969).

Таким образом (Лукачев, Почкалов, 1970; Лукачев, 1972; 1974; Стручков, 1972; Шмелькова, Калугина, 1973; Cantoni et al. 1973; Castell et al., 1973), концентрация формальдегида в растворе около 1%, достаточная для перевода азотистых соединений водорослей из растворимого состояния в нерастворимое, не опасна при использовании продукта из водорослей для приготовления пищи.

Сухие водоросли в течение 1 *ч* обрабатывали раствором формальдегида различной концентрации от 0,3 до 1,4%.

Для получения контрольных растворов агароида в лабораторных условиях навеску предварительно измельченных водорослей промывали в воде в течение 1 *ч* (при соотношении водорослей и воды 1 : 30), затем в течение 1 *ч* обрабатывали 0,07%-ным раствором щелочи. Поскольку после обработки водорослей натриевой щелочью при последу-

ющей экстракции в раствор переходит больше азотистых веществ, чем при обработке калиевой щелочью, то проверялось влияние обработки водорослей формалином на экстракцию азотистых веществ после действия той и другой щелочью. Щелочь сливали, измеряли количество поглощенного водорослью раствора, а затем к водоросли добавляли воду для соблюдения гидромодуля рабочей смеси 1 : 9. Экстрагировали агароид нагреванием обработанных водорослей в течение 4—5 *ч* при температуре 95—98°С. Водный экстракт агароида отфильтровали.

Растворы агароида как опытные, так и контрольные, характеризовали по содержанию сухих, азотистых веществ и прочности водного студня (ГОСТ 16280—70). В табл. 1, в опытах 1 и 3 представлены контрольные растворы агароида, полученные из водорослей после обработки натриевой (опыт 1), калиевой (опыт 3) щелочами; в опытах 2 и 4 — растворы агароида из водорослей, обработанных формалином и 0,07%-ной щелочью (опыт 2 — натриевой, опыт 4 — калиевой).

Таблица 1

Влияние концентрации формальдегида на качество агароида

№ опыта	Концентрация растворов формальдегида, %	Характеристика растворов: Сухие вещества, %	Содержание азотистых веществ, %: (N×6,25) на сухое вещество	Содержание азотистых веществ, %: по отношению к сырью	Прочность студня, *г*
1	Контроль	1,7	15,0	58	160
2	0,3	1,8	10,0	38	190
	0,5	1,6	9,7	37	200
	0,8	1,5	10,0	38	170
	1,4	1,9	9,9	38	160
3	Контроль	1,9	13,2	51	350
4	0,3	1,4	11,3	43	330
	0,7	2,2	9,3	36	300
	1,4	2,4	8,9	34	300

Примечание. Содержание азотистых веществ в филлофоре составляло 25,8% на сухое вещество.

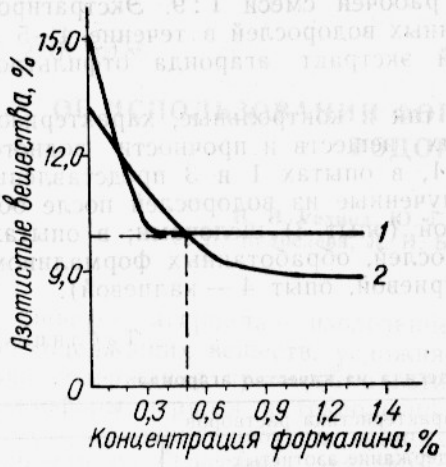
Как видно из приведенных данных, азотистых веществ в контрольных растворах больше при обработке водорослей натриевой щелочью. При обработке водорослей раствором формальдегида концентрацией ниже 0,3—0,5%, как показали результаты экспериментов, растворимость азотистых веществ уменьшается. С увеличением концентрации реагента содержание азотистых веществ в агароиде почти стабилизируется, а его студнеобразующая способность снижается. Таким образом, концентрация формалина 0,3—0,5% является пороговой.

Следовательно (см. табл. 1, рисунок), использование формалина концентрацией не ниже 0,3% способствует связыванию азотистых веществ водорослей, о чем свидетельствует небольшое содержание их в опытном агароиде по сравнению с контрольным, причем количество связанных азотистых веществ выше в водорослях, предварительно обработанных натриевой щелочью.

Повышение концентрации растворов формальдегида при обработке филлофоры приводит к связыванию не только азотистых веществ, но и к нарушению пигментно-углеводного комплекса водорослей. Об

этом свидетельствует уменьшение студнеобразования агароида и обесцвечивание опытных растворов.

Чтобы установить влияние содержания влаги в водорослях на степень связывания азотистых веществ, формалином обрабатывали как сухие, так и набухшие в воде водоросли.



Влияние обработки водорослей формалином на содержание азотистых веществ в получаемом из них агароиде (*1* и *2* — обработки NaOH и KOH соответственно)

Известно, что интенсивность реакции между белками и формальдегидом зависит от pH среды (Гауровиц, 1965). Поэтому значения pH в опыте изменялись от 5 до 9.

Водоросли набухали в течение 2 *ч* в воде комнатной температуры при М-9; обработка 0,5%-ным раствором формальдегида при М-8 продолжалась 1 *ч*.

Для подкисления нейтрального раствора формалина применяли серную кислоту, для подщелачивания — концентрированный раствор натриевой щелочи. Результаты исследований водорослей, растворов агароида и иодки (остаток водоросли после извлечения из них агароида) представлены в табл. 2 и 3 (ГОСТ 16280—70, ОСТ 1536—72).

Таблица 2

Содержание сухих и азотистых веществ

№ опыта	pH водорослей, обработанных формалином	Содержание, %	
		сухих веществ	азотистых веществ на сухое вещество
1	7	2,9 / 17,4	8,3 / 39,5
2	9	1,3 / 17,1	13,9 / 26,3
3	5	3,3 / 13,8	8,5 / 37,9

Примечание. В дробях: числитель — агароид, знаменатель — иодка.

Таблица 3

Характеристика образцов филлофоры

Водоросли	Содержание, %		
	сухих веществ	азотистых веществ на сухое вещество	азотистых веществ, извлекаемых из водорослей по отношению к сухому веществу
	Опыт		
Сухие	91,6	26,6	100
После набухания в воде	79,4	24,7	7
После обработки формалином	74,7	24,0	2,8
После промывки водой от формалина	74,0	33,5	1,8
	Контроль		
Сухие	83,7	33,8	100
После обработки формалином	76,2	32,8	2,9

Из приведенных данных видно, что при экстракции агароида из водорослей, обработанных формалином при нейтральной и кислой средах,

в раствор переходит почти одинаковое количество азотистых веществ — 8%. В щелочной среде действие формалина подавляется, в результате чего в раствор агароида переходит больше азотистых веществ — 14%.

Однако агароид, экстрагируемый из водорослей, обработанных формалином в кислой среде, не образует студня при стандартном определении, отсюда следует вывод о том, что нейтральная среда — оптимальное условие для реакции между азотистыми веществами водорослей и формальдегидом.

По результатам опытов, приведеным в табл. 3, можно судить о том, что при набухании в воде, обработке формалином при pH=7 (0,5%-ной концентрации) и последующей промывке содержание сухих веществ уменьшается за счет удаления водорастворимых и связанных формальдегидом азотистых веществ.

Из данных, приведенных в табл. 3 и 4, следует что обработка предварительно выдержанных в воде водорослей раствором формальдегида 0,5%-ной концентрации, последующая промывка водорослей водой, а также обработка их щелочным раствором позволяет удалить из сырья азотистые вещества до экстракции агароида, в результате чего в конечный продукт — агароид — переходит в 2—3 раза меньше азотистых веществ, чем в агароид, извлекаемый из водорослей, не обработанных формалином.

Таблица 4

Баланс азотистых веществ по стадиям обработки водорослей

Объект исследования	Масса образца, г или мл	Содержание сухих веществ, %	Масса сухого образца, г	Содержание азотистых веществ, %		
				на сухое вещество	г	к исходному содержанию в сырье
			Контроль			
Водоросль-филлофора	95	87,2	82,8	28,0	23,2	100
Вода после набухания водорослей	530	0,3	1,8	57,6	1,0	4,5
Раствор щелочи после обработки водорослей	700	0,2	1,1	31,3	0,3	1,7
Агароид	640	2,4	15,6	25,8	5,3	23,1
Иодка	370	14,7	54,5	27,4	14,9	64,5
			Опыт			
Водоросли	90	87,2	78,4	25,9	20,3	100
Вода после набухания водорослей	600	0,4	2,4	59,5	1,4	7,0
Раствор формалина после обработки водорослей	660	0,1	0,9	62,1	0,6	2,8
Вода после промывки водорослей	1125	0,1	1,6	23,6	0,4	1,8
Раствор щелочи после обработки водорослей	650	0,1	0,6	62,4	0,4	1,8
Агароид	610	2,7	10,4	8,6	1,5	7,5
Иодка	330	16,8	55,4	29,0	16,1	79,1

Данные баланса подтверждают способность формалина связывать азотистые вещества в водорослях, поскольку количество этих веществ в иодке опытных образцов составляет 79% по отношению к исходному содержанию в сырье, а в иодке контрольного опыта только 64%.

Чтобы определить степень связывания формалином веществ, содержащихся в водорослях при обработке их 0,5%-ным раствором формалина, и количество формальдегида, перешедшего в готовый продукт — агароид при экстракции студнеобразователей из этих водорослей, проводили анализ на содержание формальдегида в обработанных водорослях, агароиде и иодке (Неркус, Стулькене, 1968).

После набухания в воде 50 *г* водорослей (42,7 *г* на сухое вещество) обрабатывали 385 *мл* 0,5%-ным раствором формальдегида. В растворе содержалось 1,95 *г* формальдегида. После обработки в течение 2 *ч* раствор формальдегида слили, его объем составил 295 *мл*. Удаленного формальдегида оказалось 77%, или 1,5 *г*, следовательно, на водорослях осталось 0,45 *г* реагента.

Водоросли промыли водой и раствором щелочи. Объем слитого раствора составил 765 *мл;* концентрация формальдегида в нем — 0,03%, что соответствовало 0,23 *г* удаленного формальдегида. Следовательно, на водорослях осталось 0,22 *г* формальдегида.

Водоросли залили водой для экстракции. После экстрагирования получили 290 *мл* раствора агароида, концентрация формальдегида в котором была 0,07%. Таким образом, из оставшихся 0,22 *г* формальдегида в экстракт перешло 0,20 *г*.

Растворы очистили с помощью активированного угля и высушили. Сухих веществ в экстракте содержалось 1,6%. После очистки 290 *мл* экстракта получено 196 *мл* очищенного раствора с концентрацией формальдегида 0,05%. В пересчете на объем очищенного раствора количество формальдегида составляло 0,11 *г*. Следовательно, очисткой удаляется 0,09 *г* формальдегида от количества, содержащегося в экстракте.

В результате высушивания 196 *мл* очищенного раствора было получено 3,2 *г* сухого агароида с содержанием формальдегида 0,03 *г*. Из общего количества формальдегида (1,95 *г*.), взятого для обработки водорослей, в реакцию вступает 0,03 *г*, что составляет 1,5%. Максимально формальдегид удаляется при сливе формалина с водорослей, а также при промывке их водой и обработке щелочью.

ВЫВОДЫ

1. Обработка водорослей формалином значительно снижает содержание азотистых веществ в водорослевом экстракте-агароиде.

2. Концентрация раствора формальдегида, равная 0,5%, оптимальна для обработки водорослей.

3. Предварительное набухание водорослей в воде в течение 2 *ч* и последующая обработка 0,5%-ным раствором формальдегида связывает азотистые вещества (до 30—50%), содержащихся в сырье.

4. Двухразовое промывание водорослей водой ($M = 1:9$) после обработки раствором формальдегида позволит удалить остаток формальдегида в агароиде.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Гаурович Ф. Электрохимия белков, гидратация белков. Гл. VI в кн.: «Химия и функции белков. М., «Мир», 1965, с. 117—124. ГОСТ 16280—70 «Агар пищевой».

Лемешек-Ходоровская К. Химические консерванты для пищевых продуктов. М., «Пищевая промышленность», 1969, 104 с.

Лукачев О. П., Почкалов В. К. Производство альгината из цистозиры. Материалы рыбохозяйственных исследований Северного бассейна, 1970, вып. 13, Мурманск, с. 114—118.

Лукачев О. П. Методы извлечения альгиновых кислот из некоторых бурых водорослей. Радиационная и биохимическая экология гидробионтов. Киев, «Наукова думка», 1972, с. 78—82.

Лукачев О. П. Химическое консервирование ламинарии. Сборник докладов «Морская альгология — макрофитобентос», М., 1974, с. 86—88.

Неркус П., Стулькене К. Ускоренное сульфит-иодометрическое определение формальдегида.— «Аналитическая химия», 1968, т. 23, вып. 1, с. 130.

ОСТ 15 36—72 «Водоросль филлофора ребристая, воздушно сухая».

Стручков А. М. Формальдегид — чудесное средство.— «Рыбное хозяйство», 1972, № 5, с. 48.

Шмелькова Л. П., Калугина В. М. Консервирование сырой морской капусты формалином. Сб. ТИНРО «Исследования по технологии рыбы», вып. 4, Владивосток, 1973, с. 90—94.

Штенберг А. И., Шиллингер Ю. И., Шевченко М. Г. Разд. «Консерванты», в кн. «Добавки к пищевым продуктам», М., «Медицина», 1969, с. 30—45.

Cantoni, C., Dragoni I., L'Acqua V. Contenuto in fenolo l'aldeide formicata di prodot alimentari affunicata. Ind. alim. (Itali), v. 12, N 4, 1973, p. 77—80.

Castell, C. H. Smith, .E Dyer W. S. Effects of formaldehyde on solt extractable proteins of gadoid muscle. J. Fish. Res. Bd. Canada, 1973, v. 30, N 8, p. 1205—1213.

Wright, P. L. Body weight gain and wool growth response to formaldehyde treated casein and sulfur amino acids. J. Animal. Sci., 1971, N 1, 33, p. 137—141.

THE TREATMENT OF ALGAE WITH FORMALIN

Rekhina N. I., Voronova Yu. G., Medvedeva E. I., Boiko L. I., Kachan T. A.

Summary

A possibility of reducing the content of nitrogen compounds in the extract is investigated when agaroid is produced from Phyllophora nervosa from the Black Sea. It is ascertained that the content of nitrogen substances in agaroid is substantially reduced when algae are treated with formalin. A 0,5%-solution of formaldehyde used for processing algae can bind 30—50% of nitrogen compounds in fresh algae. When treated, algae are twice washed with water and later with a mild alkaline solution to remove the residual formaldehyde from agaroid.

Том 139 | Труды Всесоюзного научно-исследовательского института морского рыбного хозяйства и океанографии (ВНИРО) | 1979

УДК 664.951.014:543

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ОЛОВА В РЫБЕ И РЫБНЫХ ПРОДУКТАХ

А. Н. Головин, С. Г. Кириченко

В настоящее время имеется несколько методов определения содержания олова в пищевых продуктах: титрометрический, полярографический, комбинированный, хроматографический, спектрофотометрический, колориметрический с использованием дитиола и др. Одни из них трудоемки и длительны (например, титрометрический), а другие связаны с использованием дефицитных и вредных веществ (например, полярографический). В рыбе и рыбных продуктах содержание олова определяют либо титрометрическим, либо полярографическим методом.

Применительно к рыбному сырью проверен колориметрический метод определения содержания олова с кверцетином. Этот метод, достаточно точный и простой, не предусматривает использования ядовитых реактивов и основан на образовании комплексного соединения четырехвалентного олова с кверцетином, окрашенного в желтый цвет.

Навеску исследуемого образца массой около 5 *г*, взятую с точностью 0,01 *г* измельченную без использования металлических предметов, помещают в колбу Къельдаля емкостью 250 *мл* для минерализации, добавляют 2 *мл* концентрированной серной кислоты и 10 *мл* концентрированной азотной кислоты. Как только содержимое колбы начнет темнеть, приливают 3—5 *мл* азотной кислоты. В конце минерализации, когда содержимое колбы становится светло-коричневым, ее охлаждают, осторожно добавляют 2 *мл* концентрированной перекиси водорода (30%-ная пергидроль) и смесь снова нагревают до появления белых паров трехокиси серы. Минерализованный остаток должен быть бесцветным или светло-желтым. После охлаждения в колбу приливают небольшое количество воды и через бумажный фильтр переливают содержимое в мерную колбу емкостью 50 *мл*, объем раствора доводят до метки дистиллированной водой.

Для проведения цветной реакции в мерный цилиндр с притертой пробкой емкостью 50 *мл* вносят 0,5—2,0 *мл* (в зависимости от содержания олова в образце) исследуемого раствора, 1—2 капли универсального индикатора и очень осторожно нейтрализуют 5%-ным раствором едкого натрия. Объем жидкости в цилиндре доводят дистиллированной водой до 10 *мл*, затем добавляют 5 *мл* 3%-ного раствора соляной кислоты, 10 *мл* насыщенного раствора тиомочевины, 5 *мл* 0,2%-ного раствора кверцетина, объем доводят до метки этиловым спиртом и осторожно перемешивают содержимое цилиндра.

Через 20 *мин* измеряют интенсивность появившейся желтой окраски на спектрофометре при $\lambda = 437$ *ммк* по сравнению с контролем, одинаково приготовленным, но содержащим вместо исследуемого разбавленного раствора минерализата дистиллированную воду.

Количество олова, соответствующее определенной оптической плотности, устанавливают по калибровочному графику, для построения которого в мерные цилиндры вносят 0,1—0,8 *мл* стандартного раствора, содержащего 0,1 *мг/мл* олова, и обрабатывают по той же методике. Конечный объем раствора 50 *мл*.

Содержание олова (в *мг/кг*) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{c \cdot 50 \cdot 1000}{m \cdot v},$$

где c — концентрация олова, найденная по калибровочному графику, *мг;*

50 — объем разбавленной минерализованной навески, *мл;*

1000 — коэффициент пересчета содержания олова на 1 *кг* продукта;

v — объем раствора олова, взятый для цветной реакции, *мл*;

m — масса исследуемого образца, *г*.

Содержание олова в некоторых исследованных образцах рыбы, полученное колориметрическим методом, приведено ниже (в *мг/кг*)

Макрурус	174,6
Ставрида	166,80
Килька	120,0

Проверка предлагаемого метода определения содержания олова методом «добавок» показала, что обнаружение его составляет 93%.

Точность метода, достаточная чувствительность (0,02 *мг/мл*) и быстрота позволяют рекомендовать его промышленности.

THE APPLICATION OF COLORIMETRIC METHOD TO DETERMINATION OF THE LEAD CONTENT IN FISH AND FISH PRODUCTS

Golovin A. N., Kirichenko S. G.

Summary

The colorimetric method using quercetin for determination of the lead content was applied to fresh fish for the first time. The procedure is adequately accurate and simple and can be recommended for use.

РЕФЕРАТЫ

УДК 664.951.014 : 543

Химический состав большеголова атлантического. В. П. Быков, М. Н. Еремеева, Т. В. Сергеева, А. В. Славин, Г. А. Смирнова. Труды ВНИРО, т. 139, 1979, с. 7.

Исследованиями химического состава большеголова атлантического (Hoplastethus atlanticus), выловленного в Тихом океане (химический состав мяса и отдельных его частей, состав азотистых веществ и фракционный состав липидов), установлено, что воска — основная часть липидов мяса и других частей тела рыбы (от 73,0 до 87,6%).

Табл.— 3, илл.— 2.

УДК 664.951.014 : 543 : 664.951.22

Особенности обработки некоторых мелких черноморских рыб при производстве пищевой продукции. В. П. Скачков и А. А. Вородимова. Труды ВНИРО, т. 139, 1979, с. 11.

Особенности технохимических свойств черноморской хамсы и шпрота (кильки) обусловливают дифференцированный подход к обработке с учетом времени вылова, а также ферментативной активности сырья. Их следует направлять на приготовление пресервов из неразделанной рыбы, соленой и пряной продукции, а также обрабатывать таким образом, чтобы влияние протеолитических ферментов либо уменьшалось, либо они полностью инактивировались.

Табл.— 6, илл.— 1, библ.— 4 назв.

УДК 664.951.03 : 665.213 : 664.951.12

Влияние температуры хранения на состав тканевых липидов мороженого каспийского осетра. А. М. Омаров, Ф. М. Ржавская. Труды ВНИРО, т. 139, 1979, с. 19.

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

Пониженная температура (минус 30°С) значительно замедляет гидролиз липидов и способствует сохранению биологически активных кислот. Таким образом, при такой температуре хранить рыбу предпочтительнее, чем при минус 18°С.

Табл.— 3, библ.— 17 назв.

УДК 664.951.037.5 : 665.213 : 664.951.12

Изменение тканевых липидов мороженого каспийского осетра и способы их стабилизации. Ф. М. Ржавская, А. М. Омаров. Труды ВНИРО, т. 139, 1979, с. 24.

Исследованы изменения липидов мороженого каспийского осетра и сравнительная эффективность разных способов его обработки в целях стабилизации липидов во время длительного хранения при минус 18°С.

Сопоставление интенсивности накопления первичных и вторичных продуктов окисления и изменения жирнокислотного состава липидов показало, что обработка осетра 12%-ным водным раствором модифицированного поливинилового спирта и глазу-

рование водным раствором спиртового экстракта прополиса и лимонной кислоты в концентрации по 0,005% эффективнее, чем обычно применяемое глазурование водой. Глазурование 5%-ным водным раствором поливинилового спирта дает меньший стабилизирующий эффект, чем указанные способы.

Табл.— 2, библ.— 18 наимен.

УДК 664.951.03 : 664.951.3

Гистологические изменения мышечной ткани мороженой севрюги при производстве балычной продукции. Л. Г. Павельева, Л. И. Булатникова, В. К. Гусева, В. Н. Гончаров, Р. А. Зумеров, Л. Г. Сентюрова. Труды ВНИРО, т. 139, с. 31.

К третьему месяцу холодильного хранения при минус 18°С мышечная ткань севрюги начинает расслаиваться.

Предельно допустимый срок хранения мороженой севрюги, направляемой на холодное копчение,— 7 мес. при температуре не выше минус 18°С в защитном покрытии из поливинилового спирта с поверхностно-активным веществом.

Илл.— 4, библ.— 4 наимен.

УДК 664.951.3 : 664.951.27

Исследование состава свободных аминокислот в скумбрии в зависимости от способа копчения. В. И. Курко, Г. П. Ионас, С. М. Клунова. Труды ВНИРО, т. 139, 1979, с. 38.

Содержание свободных аминокислот в скумбрии холодного копчения после 2 мес. хранения уменьшается в среднем на 10—20% по сравнению с контролем — посоленной и провяленной рыбой, хранившейся в тех же условиях. Различия в содержании свободных аминокислот в опытных и контрольных образцах рыбы, приготовленной с применением препарата «Вахтоль», меньше, чем в аналогичных образцах ставриды, изготовленной с применением препарата «МИНХ». Однако они не настолько велики, чтобы можно было говорить о предпочтительности одного препарата перед другим.

Табл.— 2, илл.— 2, библ.— 3 наимен.

УДК 664.951.002.5 : 664 : 951.3

Лабораторное устройство, моделирующее генерацию коптильного дыма и процесс копчения рыбы. В. И. Курко, Т. И. Гущина. Труды ВНИРО, т. 139, 1979, с. 44.

Сконструировано и изготовлено устройство, основные детали которого, например, дымогенератор и коптильные камеры, выполнены из стекла. Устройство может быть применено для проведения модельных экспериментов по копчению рыбы и для получения данных по химизму и механизму горячего и холодного копчения рыбы.

Илл.—2.

УДК 664.951.002.5 : 664.951.3

Экспериментальная установка для бездымного копчения. А. М. Гончаров, В. И. Курко. Труды ВНИРО, т. 139, 1979, с. 48.

Сконструирована экспериментальная коптильная установка, позволяющая в лабораторных условиях исследовать копчение рыбы с применением коптильных препаратов в диспергированном виде. Автоматическое проведение процесса обеспечивает система автоматики. Рассмотрены возможные способы определения равномерности распределения коптильной среды в камере копчения и сорбции коптильных компонентов водными моделями при различных условиях процесса копчения.

Илл.— 2, библ.— 5 наимен.

УДК 664.951.039

Эффективность радуризации в зависимости от степени свежести и способа облучения рыбы. Е. Н. Дутова, М. М. Гофтарш, А. В. Кардашев. Труды ВНИРО, т. 139, 1979, с. 53.

Опытами с одноразовым и кратным облучением рыбы установлено, что применение кратного облучения снижает уровень остаточной микрофлоры в продукте значительнее, чем одноразовое той же интегральной дозы. Эффективнее направлять на гамма-радиационную обработку свежую рыбу.

Табл.— 3, илл.— 1.

УДК 664.951.03 : 664.951.5

Исследование возможности хранения облученных пресервов при положительных температурах. Е. Н. Дутова, М. М. Гофтарш, А. В. Кардашев. Труды ВНИРО, т. 139, 1979, с. 58.

Микробиологическими исследованиями и органолептической оценкой пресервов из кильки, хранившихся после гамма-облучения при температуре плюс 10°С, установлено следующее.

Необлученные пресервы при этой температуре в результате активных микробиологических и ферментативных процессов портятся через короткое время как без антисептика (10 суток), так и с антисептиком (40 суток).

Продолжительность хранения пресервов можно увеличить гамма-радиационной обработкой. Доза облучения 0,2 *Мрад* позволяет хранить пресервы с антисептиком и без антисептика при плюс 10°С до 3 мес., а дозы 0,4—0,6 *Мрад* — до 4 мес. и более.

Применение гамма-радиационной обработки позволит снизить требования к стабильности температурного режима хранения пресервов.

Табл.— 3.

УДК 664.951.039 : 664.959.2

Определение относительной питательной ценности белков радуризованной рыбы микробиологическим методом. А. В. Кардашев, Л. Р. Копыленко, Г. Н. Полонская и Г. А. Вайтман. Труды ВНИРО, т. 139, 1979, с. 63.

Приведены результаты определений относительной питательной ценности белков радуризованной рыбы. Воздействие гамма-облучения дозой 0,2 *Мрад* на рыбу не снижает относительной питательной ценности ее белков; в процессе хранения радуризованной рыбы ее величина не изменяется.

Табл.— 1, библ.— 10 наимен.

УДК 664.951.039 : 664.959.2

О содержании витаминов группы В в радуризованной рыбе. Г. Н. Головкова. Труды ВНИРО, т. 139, 1979, с. 66.

В результате исследований влияния облучения на содержание витаминов B_1 и B_2 в рыбе установлено, что облучение свежей рыбы дозами 0,2 и 0,4 *Мрад* не снижает содержания определяемых витаминов. При хранении количество их уменьшается в облученных образцах несколько интенсивней, чем в мороженых.

Табл.— 1, библ.— 5 наимен.

УДК 664.951.014 : 543 : 664.974.5

Состав азотистых веществ туши антарктического кашалота и их рациональное использование. К. А. Мрочков, Г. В. Ковров, О. Н. Пермякова, Г. С. Шепелева. Труды ВНИРО, т. 139, 1979, с. 69.

С учетом относительной массы частей тела и органов кита установлено общее количество мышечных (и эластиновых) коллагеновых белков и небелковых азотистых соединений в туше кашалота. Кашалот содержит в 1,6 раза больше коллагеновых белков и во столько же раз меньше мышечных и эластиновых, чем усатые киты, что вызывает повышенные потери белка при тепловой переработке сырья кашалота в жиротопенных котлах. Уточнен общий химический состав (содержание азотистых, минеральных веществ, липидов и влаги) в отдельных частях тела, органах и всей туше кашалота. Показаны пути рационального использования сырья кашалота и возможный объем всей выпускаемой продукции при максимальном производстве мороженой белковой продукции.

Табл.— 5, библ.— 18 наимен.

УДК 664.951.014 : 543 : 664.974.5

Исследование процесса ферментативного гидролиза белков мяса кашалота с целью получения пищевой смеси аминокислот. Попов Н. И., Мрочков К. А. Труды ВНИРО, т. 139, 1979, с. 77.

Определены оптимальные условия ферментативного гидролиза белков мяса кашалота с помощью семи различных протеолитических ферментных препаратов микробиологического синтеза. Показана возможность получения гидролизатов, обладающих способностью значительного расщепления белков.

Метод выделения пищевой смеси аминокислот и низших пептидов из ферментативных гидролизатов белков мяса кашалота с помощью ионообменных смол отечественного производства ИА-1р и КУ-2-8 дает высокий выход аминокислот с низким содержанием сопутствующих примесей: нуклеиновых компонентов менее 1%, минеральных элементов менее 1% с отсутствием тяжелых металлов, а содержание свободных аминокислот не менее 88,2%, при содержании низших пептидов — 10,4%.

Выделенная смесь пищевых аминокислот и пептидов, содержащая все эссенциальные аминокислоты, отвечает уровню мировых стандартов к аминокислотным препаратам и может быть рекомендована не только для пищевых, но и для медицинских целей и получения L-аминокислот.

Табл.—6, илл.—6, библ.—21 наимен.

УДК 664.957

Гигроскопические свойства гранулированной рыбной кормовой муки. В. А. Исаев, В. Н. Бохан. Труды ВНИРО, т. 139, 1979, с. 88.

Исследованы гигроскопические свойства кормовой гранулированной и рассыпной рыбной муки при хранении в интервале относительной влажности воздуха 60—100%.

Гранулированная кормовая мука менее гигроскопична, чем рассыпная. Интенсивность поглощения влаги кормовой мукой возрастает с увеличением относительной влажности воздуха.

Установлено, что муку следует хранить при относительной влажности воздуха, не превышающей 75%.

Илл.— 3, библ.— 5 наимен.

УДК 665.213+665.215

Использование антиокислителей для стабилизации ветеринарного жира. Ф. М. Ржавская, Т. М. Меняева, И. П. Скупова, В. Н. Головченко, Л. Г. Заметалина. Труды ВНИРО, т. 139, 1979, с. 93.

Исследованиями изменения ветеринарного жира во время его хранения при 10°С в присутствии разных доз антиокислителей — бутилокситолуола, дилудина и сантохина (этоксиквина) установлена эффективность и целесообразность использования этих антиокислителей для торможения окисления жира и сохранения активности витамина А.

Рекомендовано для испытаний в производственных условиях использовать бутилокситолуол в количестве 0,2% к массе жира, которое по существующим нормативам вполне допустимо для комбикормов.

Табл.— 2, илл.— 2, библ.— 15 наимен.

УДК 664.86

Об использовании формалина для обработки водорослей. Н. И. Рехина, Ю. Г. Воронова, Е. И. Медведева, Л. И. Бойко, Т. А. Качан. Труды ВНИРО, т. 139, 1979, с. 100.

Исследована возможность уменьшения выхода азотистых веществ в экстракт в процессе получения агароида из черноморской филлофоры нервоза.

Установлено, что обработка водорослей формалином приводит к значительному снижению содержания азотистых веществ в водорослевом экстракте — агароиде. Концентрация раствора формальдегида 0,5% оптимальна для обработки водорослей, способствует связыванию 30—50% азотистых веществ, содержащихся в сырье.

Двухразовое промывание водорослей водой после обработки формалином и слабым раствором щелочи позволяют удалить остаток формальдегида в агароиде.

Табл.— 4; илл.— 1, библ.— 14 наимен.

УДК 664.951.014 : 543

Колориметрический метод определения содержания олова в рыбе и рыбных продуктах. А. Н. Головин и С. Г. Кириченко. Труды ВНИРО, т. 139, 1979, с. 106.

Описан колориметрический метод определения содержания олова с использованием верцетина, впервые примененный к рыбному сырью.

Достаточная точность и простота метода позволяют рекомендовать его для рыбной промышленности.

ТЕХНОЛОГИЯ РЫБНЫХ ПРОДУКТОВ

ТРУДЫ ВНИРО, ТОМ CXXXIX

Редактор *Е. А. Каменская*

Техн. редактор *Т. Г. Таривердиева*

Отдел научно-технической информации ВНИРО

Л 70017 Подписано к печати 14/VIII-79 г.

Формат 70×108 1/16 Объем 7,25 п. л. Тираж 600 экз.

Цена 1 руб. 20 коп. Заказ № 255

Опытно-полиграфическое предприятие ЦНИИТЭИлегпрома,
Москва, ул. Вавилова, 69

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