

70
лет
ВНМО



State Committee for Fisheries of the Russian Federation

**Federal State Unitary Enterprise
“Russian Federal Research Institute of Fisheries and Oceanography” (VNIRO)**

PROCEEDINGS

VOLUME 143

**Applied Biochemistry
and Technology of Hydrobionts**

Moscow • VNIRO Publishing • 2004

Государственный комитет Российской Федерации по рыболовству
Федеральное государственное унитарное предприятие
“Всероссийский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства
и океанографии” (ВНИРО)

ТРУДЫ

ТОМ 143

Прикладная биохимия и технология гидробионтов

Москва • Издательство ВНИРО • 2004

Редакционная коллегия:

*Б.Н.Котенев, Л.С. Абрамова, Н.П.Боева, Л.Р.Копыленко,
А.В. Подкорытова* (ответственный редактор)

П75 **Прикладная** биохимия и технология гидробионтов: Труды ВНИРО / Под ред. д-ра техн. наук, профессора А.В. Подкорытовой.– М.: Изд-во ВНИРО, 2004.– Т. 143.– 223 с.

Том 143 Трудов ВНИРО посвящается 70-летию Всероссийского научно-исследовательского института рыбного хозяйства и океанографии. Содержит краткий исторический очерк рыбохозяйственных исследований ВНИРО, основные направления современных технологических исследований. Даны обзорные статьи по комплексному использованию и достижениям в области переработки морских беспозвоночных, водорослей, рыб и отходов их разделки. Представлены данные об исследованиях химического состава и санитарно-гигиенической оценки гидробионтов Северного и Каспийского бассейнов, показаны особенности жирнокислотного состава амурских осетровых рыб. Даны научные обоснования и технологии деликатесной икорной продукции; характеристика и технологии биологически активных добавок на основе полиненасыщенных жирных кислот, гидролизатов из беспозвоночных, хитозана, водорослей, полисахаридов и йодсодержащих компонентов. Отдельные разделы посвящены совершенствованию отраслевых технологий и обзору состояния перспективных исследований в области развития науки и производства кормовых продуктов из гидробионтов.

Предназначен для научных сотрудников, аспирантов, преподавателей и студентов по специальностям технология и биотехнология рыбных продуктов и других работников рыбохозяйственных организаций

Рецензенты: д-р техн. наук *Абрамова Л.С.*, д-р техн. наук *Боева Н.П.*, канд. техн. наук *Быкова В.М.*, д-р хим. наук *Иголкина Л.А.*, канд. биол. наук *Копыленко Л.Р.*, д-р техн. наук *Новикова М.В.*, канд. техн. наук *Немцев С.В.*, *Слапогузова З.В.*, *Филиппова С.В.*, канд. техн. наук *Харенко Е.Н.*

Applied Biochemistry and Technology of Hydrobionts: VNIRO Proceedings /Ed. by Prof. A.V.Podkorytova.– М.: VNIRO Publishing, 2004.– V. 143.– 223 p.

Volume 143 of the VNIRO Proceedings is devoted to the 70th anniversary of the Russian Federal Research Institute of Fisheries and Oceanography. It contains a brief historical review of VNIRO fishery investigations, basic trends in modern technological studies. Complex researches and achievements are given in the field of processing of sea invertebrates, seaweeds, fishes and waste products of their dressing. Scientific data on the researches of chemical composition and sanitary-and-hygienic estimation of the hydrobionts from the Northern and Caspian basins are shown, characteristics of lipid structure of Amur sturgeons are presented. Scientific substantiations and technologies of cavier products are given, as well as characteristics and technologies of biologically active additives on the basis of polyunsaturated fatty acids, hydrolyzates from invertebrates, chitosan, seaweeds, their polysaccharides and iodine containing components. Separate sections refer to the improvement of branch technologies and the review of state and perspective researches in the field of development of the science and manufacture of fodder products from hydrobionts.

It is intended for scientific workers, post-graduate students, teachers and students on various specialities of technology and biotechnology of fishery products and other workers of fishery organizations.

Reviewers: *Dr. Abramova L.S., Dr. Boeva N.P., Dr. Bykova V.M., Dr. Igoalkina L.A., Dr. Kopylenko L.R., Dr. Novikova M.V., Dr. Nemtsev S.V., Slapoguzova Z.V., Filippova S.V., Dr. Kharenko E.N.*

ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ВНИРО

Индустриализация пищевой промышленности, включая рыбную отрасль, началась в середине 30-х годов прошлого столетия. В публикациях тех лет отмечалось, что русский рыбный рынок всегда был вялым. Поэтому необходимо поднять вопрос о проникновении рыбных продуктов в глубины народного рынка, что требует своего рода агитации за рыбное питание, способной активизировать рыбный рынок.

В Постановлении Правительства тех лет были поставлены следующие задачи: “Решительно преодолеть отставание рыбной промышленности. Увеличить улов рыбы во всех бассейнах, особенно в Мурманском и Дальневосточном, а также увеличить переработку рыбы и выпуск рыбных консервов”.

Освоение новых объектов промысла началось с изучения состава и свойств сырья как на берегу, так и в море. Первые работы по изучению химического состава рыбы в России были проведены еще в 1882–1883 гг. Поповым В. и Костычевым П., однако к 30-м годам подобные исследования еще не получили должного развития. Лишь спустя десятилетия учеными рыбохозяйственной науки под руководством Лазаревского А.А., Кизеветтера И.В., Макаровой Т.И., Подсевалова В.Н., Ковальчука Г.К., Миндера Л.П. и Калантаровой М.Н. работы возобновились и стали научной базой для создания новых технологий и технических средств переработки рыбного сырья.

Создание океанического промыслового и экспедиционного флота и в связи с этим резкое увеличение видового состава промысловых рыб (были открыты запасы сельдевых, скумбрии, трески, морского окуня) требовали грамотных технологических решений по отбору и созданию орудий рыболовства.

Нельзя не вспомнить большого вклада ученых Терентьева А.В., Торбана С.С., Полуляка С.И. в реконструкцию и механизацию выборки дрейфтерных сетей, встряхивания и посола рыбы на судах типа СРТ, СРТР, СРТМ и др. во всех районах дрейфтерного промысла.

С целью увеличения эффективности кошелькового лова на всех бассейнах страны Торбаном С.С., Кадниковым Л.Б., Гройсманом М.Я., Полуляком С.И., Глазуновым О.И. были разработаны и внедрены машины для выборки кошельковых неводов серии ПМВК, а также разработаны конструкции кошельковых неводов с механизированной выливкой улова, которые были успешно внедрены на среднетоннажных судах кошелькового лова. Выборочные машины последнего поколения — ПМВК-11 были лучшими машинами этого типа на начало 90-х годов.

Интенсивное развитие океанического рыболовства требовало создания больших морозильных рыболовных траулеров, оснащенных новейшим оборудованием. Траунберг Г.А. принял участие в разработке и строительстве первого судна кормового траления, разработке схемы и механизмов кормового траления на судах типа БМРТ, а также в разработке и внедрении схемы и механизмов работы двумя тралами “дубль” на судах проекта 1288, 488, крупнотоннажных траулерах СССР и других ведущих рыболовных стран.

Одновременно с океаническим рыболовством идет освоение рыбных запасов Черного, Каспийского и дальневосточных морей. Особого внимания заслуживают научные исследования Терентьева А.В., Миллера Б.Н. по разработке и внедрению серии рыбонасосов (РБ-100, РБ-150, РБ-200 и т.д.) для выборки рыбы из ставных неводов, а также на судах, ведущих промысел кильки на Каспии, хамсы на Черном море, сельди и лососей на Дальнем Востоке. За эти работы в 1948 г. авторы удостоены Государственной премии СССР.

В дореволюционном рыбном промысле господствующим способом обработки рыбы был посол, которому еще не было научного обоснования. Поэтому в первые годы развития советской рыбной промышленности интенсивно изучались изменения, происходящие в рыбе при посоле, с целью разработки теории этого процесса. Впервые скорость просаливания рыбы и влияние различных факторов на процесс посола были изучены Воскресенским Н.А., установлен рациональный режим посола сельди, дальневосточных лососей, сардины, частиковых рыб. На основании экспериментальных исследований автором написаны статьи, монографии, учебники по которым многие поколения рыбообработчиков, технологов учились и продолжают учиться в настоящее время.

Наряду с решением задач по посолу рыбы решались задачи переработки ее в условиях промысла: заморозки, консервирования, выработки кормовой муки и медицинского жира.

Исследованиями в области технологии рыбных жиров и продуктов на их основе на протяжении прошлого столетия занимались ученые Колчев В.В., Лагунов Л.Л., Максимов С.Н., Ржавская Ф.М., Мрочков К.А., Переплетчик Р.Р. и др. Под руководством Лагунова Л.Л. был разработан способ щелочного гидролиза жира для получения витамина А, за который сотрудники ВНИРО были удостоены Государственной премии СССР. Исследования по витаминизации жиров имели большое значение во время войны; эти жиры широко использовались в военных госпиталях.

В период развития китобойного промысла во ВНИРО проводились широкие исследования по изучению химического состава сырья и разработке технологии получения пищевых и кормовых продуктов из китов. Группой сотрудников института Мрочковым К.А., Ржавской Ф.М., Василевским Б.С., Зайкиным В.В., Макаровой А.М. была разработана технология уникальных препаратов спермоля и спермацета из жирового мешка головы кашалота. Работа была отмечена серебряной медалью ВДНХ СССР.

В настоящее время в лаборатории кормовых продуктов и БАВ группой сотрудников под руководством Боевой Н.П. на основе рыбных жиров разработаны технологии, позволяющие получать уникальные липидные препараты: “Кодвитален”, “Гидробинол”, “Биафишенол”, “Концентрат-ω3”.

При освоении рыбных ресурсов Каспия особое внимание уделялось разработкам, направленным на комплексное использование осетровых рыб. Большой объем научно-исследовательских работ в области совершенствования технологии обработки икры осетровых рыб и изучения химического состава зернистой икры осетровых рыб был проведен Друккер Г.Ф., Лазаревским А.А., Гакичко СИ., Колчевым В.В., Макаровой Т.И.. Результаты клинических испытаний пастеризованной севрюжьей и жереховой икры на больных рахитом детях в возрасте 4–10 месяцев свидетельствовали о противорахитическом действии пастеризованной икры, что позволило поставить эти разработки в ранг неотложных и государственных. В 80-е годы остро встал вопрос о замене борных препаратов, используемых для консервирования икры осетровых рыб. Группой сотрудников лаборатории физико-химических методов исследования и анализа под руководством Копыленко Л. Р. разработаны научно обоснованные требования к новому консерванту для икры осетровых рыб, методика прогнозирования и оценки консервирующих свойств препаратов.

Воскресенский Н.А. — основоположник не только науки о посоле, но и о копчении рыбы. В своих работах большое внимание уделял свойству коптильного дыма с позиций коллоидной химии, ставил опыты, анализировал результаты и находил

практические решения. Еще в 30-х годах были начаты работы с “копильной жидкостью” для решения проблемы “мокрого” копчения и увеличения срока хранения продукции.

Воскресенским Н.А. в 1954–1955 гг. в опытном цехе Киевского рыбокомбината были проведены работы по электрокопчению с использованием копильной жидкости. Тогда эта технология называлась “мокрое горячее копчение рыбы”, и достоинством метода являлась простота технологического процесса, который можно полностью механизировать, не применяя сложного оборудования. Сотрудники лаборатории копчения Радакова Т.Н., Горохов Ю.И., Макарова Н.А., Алсуфьев В.А., Слапогузова З.В. и другие продолжили работы по использованию копильного препарата “ВНИРО” для горячего и холодного копчения рыбы, а также для приготовления консервов типа “шпроты в масле”, пресервов, копченых сыров, мясной продукции, при производстве соусов и кетчупов.

В 1960-х годах решались вопросы по перспективному использованию нерыбных объектов промысла. Ученые ВНИРО под руководством Лагунова Л.Л. и Рехиной Н.И. проводили исследования по использованию мидий и других морских беспозвоночных для производства широкого ассортимента пищевых продуктов: консервов, мороженого мяса, разнообразной кулинарии и гидролизатов. В результате были переданы промышленности десятки рекомендаций по использованию этого сырья. Особый интерес вызывали работы по производству гидролизатов из мяса мидий, рапаны, гонад кальмара, обладающих ярко выраженными радиозащитным, гемостимулирующим и антистрессовым действием, что позволило рекомендовать их как в качестве самостоятельного БАД, так и в качестве компонента широкого спектра продуктов лечебно-профилактического назначения.

В 1960–1970-х годах производство рыбных фаршей и фаршевых изделий явилось новым направлением в рыбоперерабатывающей промышленности СССР, оно потребовало проведения комплекса научно-исследовательских и экспериментальных работ с использованием многолетнего опыта таких зарубежных стран, как Япония, США, Англия, Исландия и др. Исследования, проводимые под руководством Рехиной Н.И., были направлены на изучение свойств замороженного рыбного фарша и разработку объективных методов оценки его качества, создание технологии широкого ассортимента пищевых продуктов из замороженного рыбного фарша. Разработки проходили испытания на крупнейших рыбоперерабатывающих предприятиях страны. И на прилавках появились такие кулинарные изделия, как котлеты рыбные, рыба фаршированная, пельмени, рыбные палочки, рулеты и пирожки с рыбной начинкой, продукты для питания детей раннего, дошкольного и школьного возраста.

Война 1941–1945 гг. показала, какое важное стратегическое значение имеют студнеобразователи, получаемые из морских водорослей (агар, агароид и др.). Рехиной Н. И., Вороновой Ю. Г. проведены научные исследования по изучению химического состава водорослей, разработке нового продукта из бурых водорослей — ламинарана, а также метода количественного определения студнеобразователя. Показано, что употребление консервов и пресервов из морской капусты (*Laminaria japonica*) и мороженого полуфабриката снижает содержание радионуклидов в организме.

В 1970 г. в результате комплексных поисково-исследовательских работ в IX экспедиции НПС “Академик Книппович” в море Скопия и прилегающих к нему водах были получены новые данные по распределению и биологии промысловых видов антарктических рыб и криля в зависимости от условий их обитания. Под руководством Быкова В.П. разработаны новые технологии обработки и хранения продукции из рыбы и криля, решена задача утилизации панцирьсодержащих отходов путем получения хитина и хитозана, новых видов БАД на основе хитозана.

Под руководством Мрочкова К.А. решена проблема получения из антарктического криля широкого ассортимента кормовых продуктов, таких как кормовая крилевая мука, кормовая паста, кормовой фарш химического консервирования, позволивших повысить эффективность птицеводства, животноводства и товарного рыбоводства.

Научно-исследовательские работы по нормированию в рыбной отрасли проводились во ВНИРО еще в середине 60-х годов прошлого века сотрудниками лаборатории технологии рыбы Гакичко С.И., Гарнагой С.С., Котельниковой Н.М., Быковым В.П., Егоровой Л.Н., Трещевой В.И. В результате были созданы методические основы нормирования, нормативная база данных по расходу сырья на все виды обработки, пооперационных данных отходов и потерь, данных массового состава сырья, данных по потерям при транспортировке и хранении рыбной продукции. За последние четыре года возрождено направление научных исследований в области технологического нормирования, которое опирается на опыт, накопленный в предыдущие десятилетия. Созданы методологические основы нормирования и нормативная база, соответствующая современному состоянию рыбной отрасли. Нормы расхода сырья являются практически единственным законодательным рычагом для контроля за выловом гидробионтов, рациональным расходом сырья и экспортом продукции.

Лаборатория стандартизации ВНИРО многие годы является головной организацией по стандартизации продукции рыбной отрасли. Большой вклад в разработку основных стандартов по изготовлению рыбной продукции (мороженой, соленой, копченой, вяленой) внесли: Никитин Б.П., Лепикаш Г.П., Смотряева Е.А., прекрасно разбиравшиеся в потребительских свойствах, товарной массе и пищевой ценности рыб. С 1978 по 2001 г. включительно лабораторией руководила Чупахина Н.В. Под ее руководством разработано 70 государственных и 49 отраслевых стандартов.

Вопросам качества и безопасности рыбной продукции всегда уделялось особое значение. Разработанный Головиным А.Н. методический подход к контролю качества и безопасности рыбного сырья и продукции, получаемой на его основе, остается актуальным и в настоящее время. В лаборатории физико-химических методов исследований и анализа под руководством Копыленко Л.Р. проводятся исследования по совершенствованию аналитических методов контроля качества рыбных продуктов, мониторинг показателей безопасности и оценка пищевой ценности продукции из гидробионтов.

В этом кратком сообщении отмечены лишь некоторые этапы истории, упомянуты имена ученых, большинства из которых уже нет с нами. Однако они живы не только в нашей памяти, но и в делах, которые мы продолжаем.

УДК 664.95.001.5

Л.С. Абрамова

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ВНИРО

Рыбное хозяйство вносит важный вклад в обеспечение национальной продовольственной безопасности. Несмотря на существенное снижение среднелюдского потребления рыбных продуктов (с 20,3 кг в 1990 г. до 9,6 кг в 2002 г.), их роль в питании населения по-прежнему остается значительной: в общем балансе потребления животных белков доля рыбных белков составляет около 10 % (в 1990 г. — 16 %). Снижение потребления рыбной продукции связано со значительным сокращением добычи рыбного сырья (рис. 1).



Рис. 1. Рыбная продукция, производимая рыбохозяйственными предприятиями Российской Федерации

Для обеспечения оптимального и устойчивого уровня потребления качественной и безопасной продукции из рыбы и морепродуктов населением Российской Федерации технологические исследования в области переработки гидробионтов направлены на научное обоснование и разработку технологий, технических средств и нормативной базы, позволяющих комплексно и рационально использовать гидробионты. Основными направлениями исследований являются следующие:

- разработка новых технологических процессов получения пищевой продукции, а также продукции лечебно-профилактического, медицинского назначения и биологически активных веществ на основе гидробионтов и отходов их переработки;

- совершенствование отраслевых технологий с целью получения продукции, отвечающей требованиям международных стандартов;
- разработка новых технологических процессов получения кормовых и технических продуктов;
- стандартизация рыбной продукции, метрологическое обеспечение перерабатывающих предприятий отрасли;
- информационно-аналитическое, методическое, нормативное и организационно-техническое обеспечение высокого качества и безопасности рыбной продукции;
- нормирование сырья и материалов при переработке гидробионтов.

Важным направлением исследований является создание продуктов, отвечающих современным требованиям, поставленным в рамках научного обеспечения и практической реализации “Концепции государственной политики в области здорового питания населения Российской Федерации на период до 2005 г.”.

Значение продуктов из гидробионтов в организации питания населения заключается в том, что они содержат белки животного происхождения (16–20 %), жиры – природные источники непредельных жирных кислот (эйкозапентаеновой и докозагексаеновой кислот), необходимые для организма минеральные вещества, а также витамины группы В, U, PP, А, D, Е, ряд биологически активных веществ.

Определение биологической ценности белковых компонентов сырья по показателю “сопоставимая избыточность” содержания незаменимых аминокислот σ , характеризующему суммарную массу незаменимых аминокислот, не используемых на анаболические нужды в таком количестве белка оцениваемого продукта, которое эквивалентно по их потенциально утилизируемому содержанию 100 г белка эталона, показало хорошую сбалансированность незаменимых аминокислот рыбного сырья, превосходящую в большинстве случаев этот показатель у свинины, говядины, курицы (рис. 2).

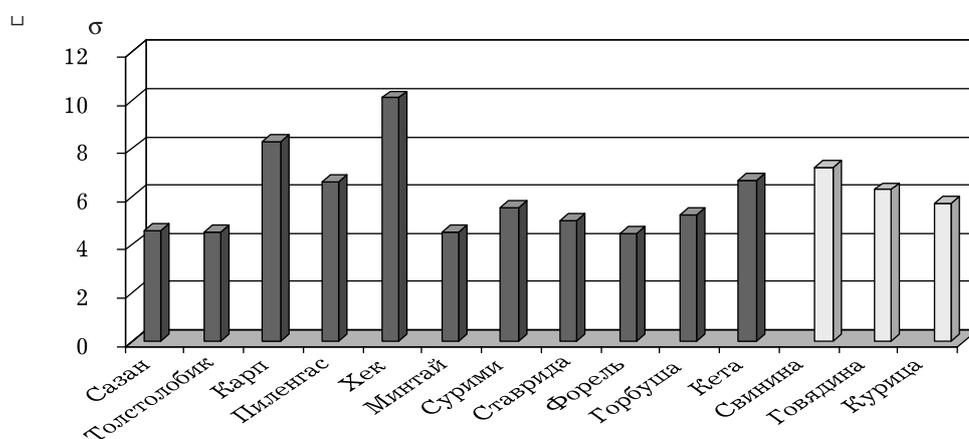


Рис. 2. Сопоставимая избыточность незаменимых аминокислот пищевого сырья для взрослого населения

Все это дает основание рекомендовать рыбное сырье для производства полноценных продуктов здорового питания.

Проведенные исследования по оценке аллергенных свойств белков рыбного сырья с помощью иммуноферментного анализа в сыворотке крови 243-х больных детей в возрасте от 5 месяцев до 10 лет, страдающих различными формами пищевой непереносимости (атопическим дерматитом, гастроинтестинальной аллергией, синдромом непереносимости белков коровьего молока) (рис. 3), позволили сделать вывод об отсутствии противопоказаний для включения рыбного белка в состав продуктов питания для разных возрастных групп, в том числе и в продукты детского питания. Разработаны научные и методические основы создания поликомпонентных продуктов питания для детей. Эти продукты являются основой для разработки новых видов продуктов, в том числе для детей дошкольного

и школьного возраста, детей с нутритивно-зависимыми состояниями и пищевой непереносимостью.

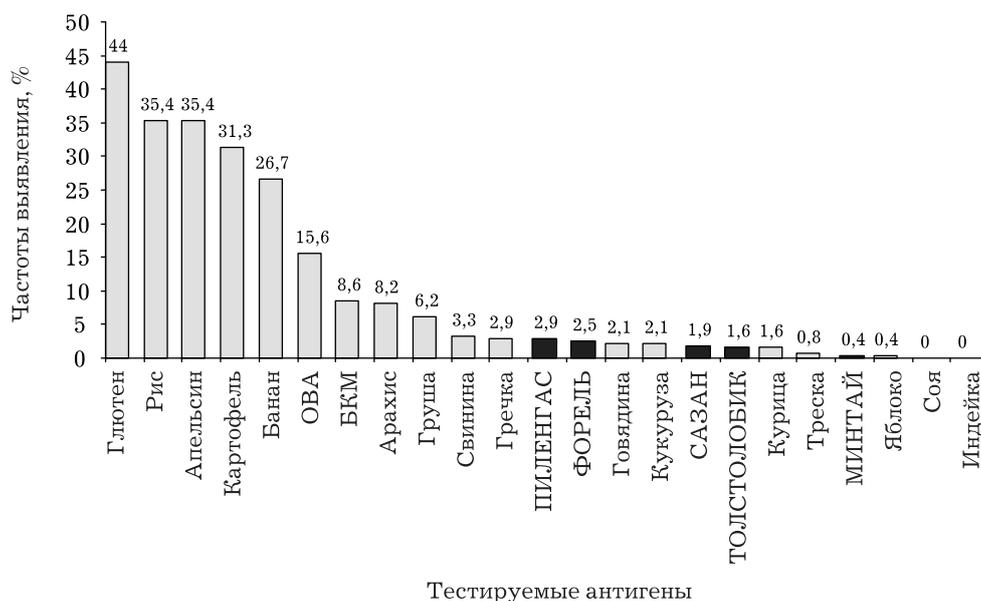


Рис. 3. Частоты выявления в диагностических титрах антител к белкам пищевых продуктов в группе из 243-х детей

Оптимизация рациона питания человека с учетом рекомендуемых норм не может быть достигнута простым увеличением потребления натуральных продуктов питания без причинения вреда здоровью, а требует новых подходов. Одним из таких подходов является создание на основе рыбного сырья новых видов пищевых продуктов с адекватным физиологическим нуждам потребителя набором эссенциальных макро-, микропитательных веществ, необходимых минорных непищевых компонентов пищи, что позволит обеспечить население высококачественными продуктами и, следовательно, будет способствовать сохранению его здоровья.

Анализ производства продукции из рыбного сырья (рис. 4) показывает, что в настоящее время большим спросом на рынке пользуются морепродукты. В связи с этим особое внимание должно уделяться вопросам их комплексной переработки.

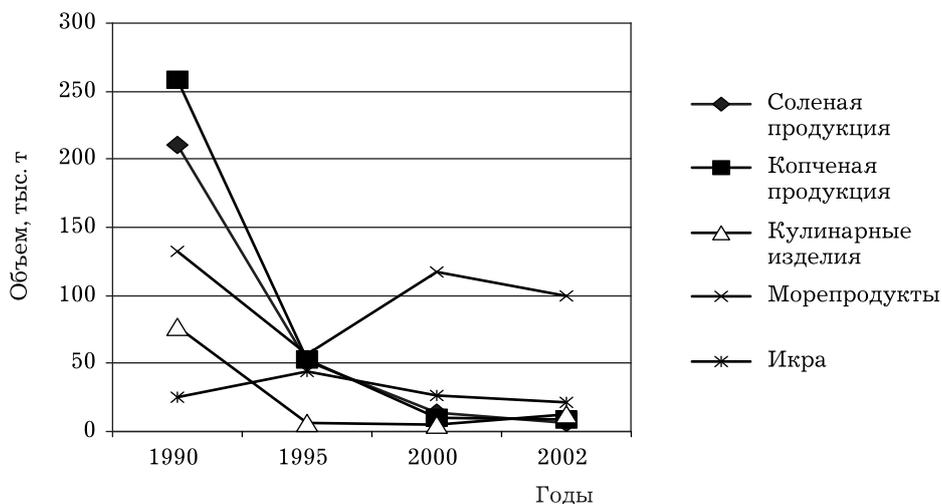


Рис. 4. Рыбная продукция, производимая рыбохозяйственными предприятиями Российской Федерации

Результаты исследований, проводимых во ВНИРО, свидетельствуют о том, что морепродукты, в том числе и отходы от их разделки, являются перспективным сырьем для производства различных биологически активных добавок, оказывающих эффективное регулирующее влияние на функции отдельных органов и систем. Практически универсальным способом получения лечебно – профилактических продуктов и биологически активных добавок является кислотный гидролиз, условия проведения которого могут быть экспериментально подобраны применительно к любому виду сырья в зависимости от его химического состава.

Гидролизаты, полученные из отходов разделки гидробионтов, отличаются высокими показателями биологической активности. Форма гидролизата – жидкость, что позволяет применять гидролизаты в качестве добавок в различные продукты массового спроса для их обогащения аминокислотами, макро- и микроэлементами и для придания им биологической активности, в частности радиозащитных свойств. Во ВНИРО впервые в нашей стране разработана новая эффективная ресурсосберегающая технология производства пищевого хитозана на основе отходов от разделки ракообразных (криля, крабов) и созданы биологически активные препараты “Хитан”, “Полихит”. Разработаны БАД на основе рыбных жиров, “Кодвитален”, “Гидробинол”, “Биафишенол”, “Концентрат- ω 3”, предназначенные для лечения и профилактики гипертонии, атеросклероза, ишемической болезни сердца и других сердечно-сосудистых заболеваний. Их физиологическое действие основано на содержании в рыбных жирах биологически активных полиненасыщенных жирных кислот ω 3.

При совершенствовании отраслевых технологий, позволяющих изготавливать широкий ассортимент соленой, копченой продукции, формованных полуфабрикатов, основное внимание уделяется получению продукции, отвечающей требованиям международных стандартов. Однако производственные программы, существующие на данный момент, а также стандарты по таким видам продукции были разработаны с ориентацией на крупные рыбоперерабатывающие предприятия и на высокорентабельное сырье. В настоящее время на российском рынке действуют в основном средние и мелкие фирмы, поэтому задача ВНИРО – адаптировать существующие технологии для последних с учетом изменившейся структуры сырья в сторону повышения удельного веса мало- и низкорентабельных видов водных биоресурсов. Одним из путей решения данной проблемы является использование комплексных пищевых добавок при посоле и созревании, вкусоароматических веществ, разнообразных пряностей, применение бездымного копчения, т.е. копчения с использованием коптильных препаратов. Это позволит значительно расширить ассортимент выпускаемой продукции, повысить ее качество и безопасность, совершенствовать режимы хранения при сокращении затрат (снижении себестоимости), получать продукцию, имеющую нежный вкус, сочную консистенцию и привлекательный товарный вид.

За прошедшее десятилетие в нашей стране резко снизилось производство кормовых, технических продуктов и, в частности, упало производство кормовой рыбной муки. В связи с возрастающей потребностью в этой продукции на рынке Российской Федерации, обусловленной оживлением отечественной индустрии продуктов питания, товарного рыбоводства, остро встает проблема не только возобновления крупномасштабного производства кормовых и технических продуктов на основе традиционных технологий, но также проблема разработки новых технологических процессов получения кормовых продуктов повышенной питательной ценности с использованием современных физико-химических способов переработки гидробионтов. Поэтому актуальными являются исследования, проводимые в лаборатории кормовых продуктов и БАД по разработке промышленной технологии кормовой рыбной муки повышенной биологической ценности для получения стартовых кормов и созданию специализированного оборудования для частичного гидролиза рыбного сырья при получении кормовой муки с заданными технологическими свойствами. Разработка принципиально нового способа и оборудования для концентрирования белковых веществ и липидов подпрессовых бульонов, образующихся при производстве кормовой рыбной муки,

позволит более рационально использовать рыбное сырье при производстве кормовой муки, повысить выход и улучшить качество кормовой муки и, кроме того, снизить загрязнение окружающей среды.

В области научного обеспечения государственных гарантий по безопасности и качеству рыбной продукции приоритетными направлениями являются:

– разработка технических регламентов как гарантии безопасности рыбной продукции;

– научное обоснование системного подхода к управлению качеством и безопасностью рыбной продукции.

Необходимость повышения качества и безопасности рыбной продукции становится более значимой в связи с предстоящим вступлением России в ВТО. 1 июля 2003 г. введен в действие федеральный закон “О техническом регулировании”. Задачей технического регулирования в первую очередь является обеспечение безопасности продукции, для чего предусматривается создание технических регламентов, которые должны быть законами прямого действия и содержать исчерпывающий перечень требований, предъявляемых государством к продукции.

Технические регламенты принимаются в целях защиты жизни и здоровья граждан, охраны окружающей среды и предупреждения действий, вводящих в заблуждение потребителей. Соответствие продукции техническому регламенту должно стать гарантией ее безопасного использования для потребителя, а соответствие стандарту, по которому она изготовлена, – гарантией ее высоких потребительских свойств (рис. 5).

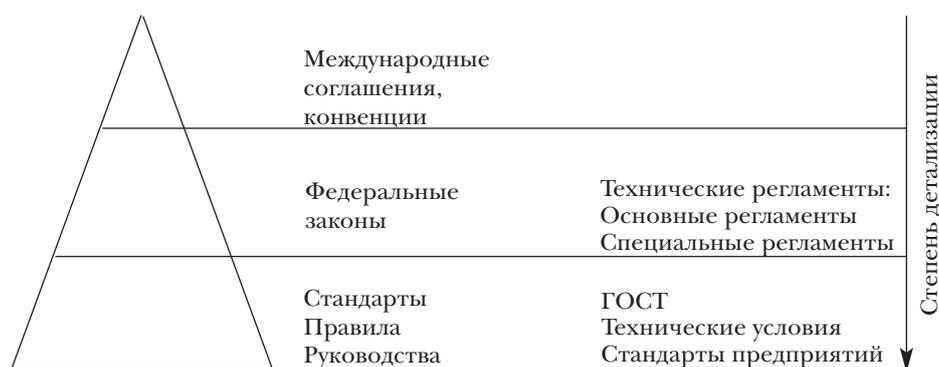


Рис. 5. Иерархия документов, регламентирующих переработку гидробионтов

ВНИРО является ответственным разработчиком специального технического регламента “Требования к рыбе, нерыбным объектам промысла, продукции из них, их производству и обороту”. В 2003 г. была разработана общая часть этого документа. Срок представления проекта в Правительство России – декабрь 2005 г.

В области стандартизации рыбной продукции проводятся актуализация межгосударственных и отраслевых стандартов, разработка международного стандарта “Икра зернистая осетровых рыб”, который будет применяться при изготовлении, поставке и реализации икры осетровой зернистой как внутри России, так и в странах, входящих в состав ВТО.

Для научного обеспечения контроля показателей качества и безопасности рыбного сырья и готовой продукции проводятся систематические исследования по совершенствованию методической базы, определению регламентируемых и нерегламентируемых токсикантов и выявлению приоритетных загрязнителей в гидробионтах из различных бассейнов, накоплению банка данных о пищевой ценности гидробионтов и продуктов из них.

Результаты исследований гидробионтов Каспийского моря показали, что в них содержатся полиароматические углеводороды, относящиеся к 1–2-му и 3-му классам опасности. При этом содержание 3,4 бенз(а)пирена в мышцах мороженых осетра и кильки, которое в настоящее время не контролируется в исходном

сырье, превышало значение, регламентируемое для копченой продукции (1мкг/кг) (табл. 1).

Таблица 1. Содержание ПАУ в мышцах и печени осетровых рыб из загрязненных районов Каспийского бассейна, мг/кг

Компонент	Токсичность	1		2		3		4		5	
		Мышцы	Печень								
Нафталин		0,020	0,221	0,059	0,049	0,040	0,218	0,123	0,146	0,048	0,078
Аценафтилен		0,005	0,000	0,010	0,000	0,003	0,000	0,012	0,000	0,004	0,000
Аценафтен		0,069	0,134	0,023	0,018	0,008	0,066	0,084	0,055	0,017	0,012
Флуорен		0,135	0,345	0,046	0,087	0,025	0,119	0,122	0,221	0,034	0,063
Антрацен		0,513	1,598	0,040	0,035	0,031	0,896	1,070	0,640	0,020	0,018
Фенантрен		0,595	1,686	0,045	0,037	0,028	0,942	1,119	0,683	0,052	0,019
Флуорантен		0,126	0,276	0,019	0,086	0,012	0,150	0,183	0,099	0,012	0,014
Пирен		0,061	0,120	0,002	0,000	0,005	0,063	0,081	0,056	0,009	0,000
Бенз(а)антрацен	+	0,028	0,094	0,198	0,256	0,162	0,217	0,090	0,020	0,217	0,101
Хризен	±	0,028	0,094	0,197	0,257	0,164	0,219	0,091	0,021	0,218	0,102
Бенз(б)флуорантен	++	0,032	0,103	0,163	0,194	0,197	0,262	0,092	0,014	0,241	0,126
Бенз(к)флуорантен	±	0,015	0,071	0,042	0,102	0,012	0,221	0,013	0,027	0,183	0,110
Бенз(е)пирен	+	0,043	0,094	0,189	0,248	0,167	0,189	0,082	0,022	0,217	0,077
Бенз(а)пирен	+++	0,032	0,012	0,066	0,081	0,032	0,081	0,072	0,038	0,041	0,050
Индено(1,2,3cd) пирен		0,066	0,695	0,000	0,000	0,319	0,033	0,000	0,000	0,003	0,439
Бенз(г,н,и)перилен		0,014	0,016	0,024	0,025	0,001	0,025	0,013	0,007	0,000	0,000
<i>Сумма ПАУ:</i>		1,782	5,559	1,123	1,475	1,206	3,701	3,247	2,049	1,316	1,209

Примечание. Допустимый уровень бенз(а)пирена для копченой продукции составляет 0,001 мг/кг

При анализе готовой рыбной продукции обнаружено высокое содержание нерегламентируемых канцерогенных соединений 1–2-го и 3-го классов опасности: бенз(а)антрацен, хризен, бенз(б,к)флуорантен, бенз(е)пирен – от 2,9 до 10,2 мкг/кг (акула и вобла вяленые, зубатка и кета холодного копчения) и от 10,0 до 16,8 мкг/кг (сельдь соленая, белуга подкопченная, горбуша и лещ холодного копчения).

Все это свидетельствует о необходимости усилить работы по систематическому и комплексному исследованию поллютантов в гидробионтах, особенно вылавливаемых в экологически неблагоприятных регионах, поскольку эта проблема становится все более актуальной.

Основным этапом в решении задачи обеспечения потребителей продукцией с высокими потребительскими свойствами является заготовка сырья высокого качества и низкой стоимости. Эти показатели во многом определяются при добыче и переработке конкретного вида рыбного сырья.

Одним из направлений научных исследований, проводимых во ВНИРО, является технологическое нормирование, цель которого – установление коэффициентов расхода сырья при производстве определенного вида продукции. По коэффициентам расхода сырья осуществляется планирование и рассчитывается оптимальный выход продукции из гидробионтов, что позволяет обеспечить контроль и учет за фактическим выловом, сохранением и рациональным использованием сырьевых ресурсов. В целях единого методического подхода к разработке объективных коэффициентов подготовлены и изданы «Методики определения норм

расхода сырья при производстве продукции из гидробионтов”, которые зарегистрированы в Государственном регистре баз данных.

Важность коэффициентов расхода сырья (КРС) можно продемонстрировать на следующем примере. В табл. 2 представлены сравнительные данные КРС, действующие в Норвегии и в России при изготовлении различной мороженой продукции из морского окуня.

Как видно на рис. 6, использование более высоких, чем российские, норвежских КРС при изготовлении рыбы потрошенной и рыбного филе означает в учетной политике изготовление меньшего количества готовой продукции (из 3500 т на 223,9 т меньше). Использование более низких значений российских КРС при изготовлении одного и того же количества продукции означает уменьшение вылова на 638,8 т.

Таблица 2. Расчет выхода мороженой продукции из окуня морского в зависимости от КРС в 2002 г.

Вид разделки окуня	Квота, т	КРС, действующий в Норвегии	Выход готовой продукции при КРС, действующем в Норвегии, т	КРС по фактическим данным	Выход готовой продукции при КРС по фактическим данным	Вылов, пересчитанный по выходу готовой продукции при КРС по фактическим данным, т	Занижение вылова, т	Занижение выпуска готовой продукции, т
Потрошенный обезглавленный	1750,0	1,65	1060,6	1,57	1114,6	1665,2	-84,8	-54,0
Филе с кожей и костями	1750,0	4,77	366,9	3,26	536,8	1196,0	-554,0	-169,9
<i>Всего</i>	<i>3500,0</i>		<i>1427,5</i>		<i>1651,4</i>	<i>2861,2</i>	<i>-638,8</i>	<i>-223,9</i>

С целью установления достоверных КРС на продукцию, вырабатываемую из рыбы-сырца, необходимо проводить:

- комплексные опытно-контрольные работы в условиях промысла с учетом районов, сезонов лова, биологических изменений гидробионтов и анализа технологического процесса производства;
- гармонизацию нормативов на международном уровне и внедрение объективных коэффициентов расхода сырья.

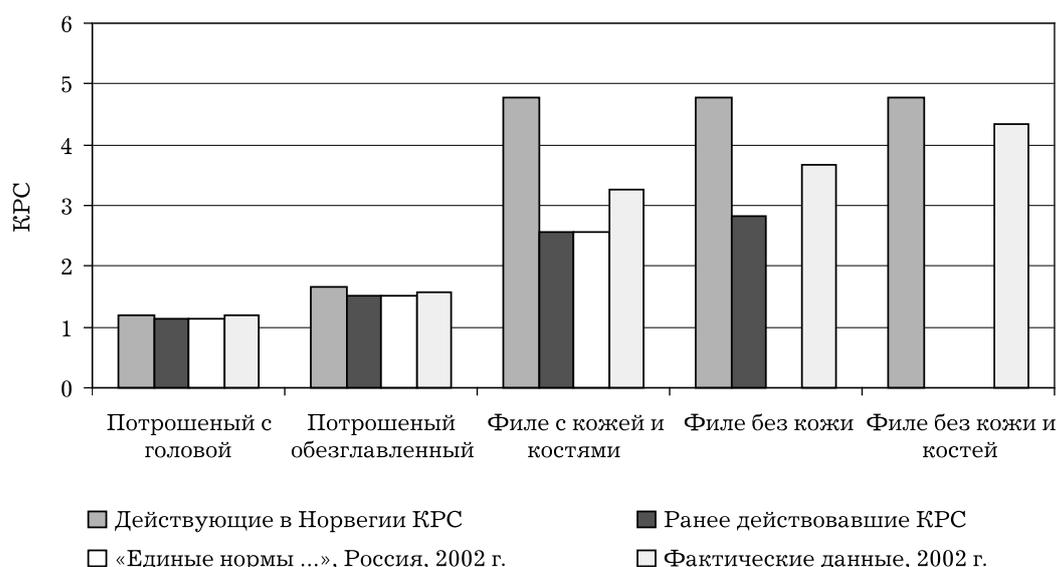


Рис. 6. Сравнительные КРС на производство мороженой продукции из морского окуня

Для выполнения научных исследований и технологических работ по переработке водных биоресурсов создано экспериментальное производство, на базе которого осуществляются:

- апробирование в производственных условиях технологий, разработанных в лабораториях ВНИРО;
- разработка новых технологий, норм расходов сырья, нормативных документов на новые виды продукции с учетом изменяющейся структуры сырья и спроса на потребительском рынке;
- проведение маркетингового анализа потребности рынка в новых видах продукции;
- работа со специалистами рыбной отрасли.

На базе школы перспективных технологий переработки гидробионтов осуществляются: обучение и повышение квалификации персонала средних и малых предприятий, разработка, освоение и внедрение новых перспективных технологий, нормирование, стандартизация и сертификация рыбной продукции.

При ВНИРО работает кафедра технологии рыбных продуктов, обучающая студентов Московского государственного университета прикладной биотехнологии по специальности “Технология рыбы и рыбных продуктов”. Специальность была открыта в 1996 г. в Московском государственном университете прикладной биотехнологии на базе кафедры “Технология мяса и мясопродуктов”. За прошедшее время около 20 студентов Университета получили квалификацию инженер по специальности “Технология рыбы и рыбных продуктов”. Лекции и практические занятия наряду с преподавателями МГУПБ проводят специалисты ВНИРО. Курсовые и дипломные работы проводятся по тематике научно-исследовательских работ ВНИРО и типовых проектов рыбоперерабатывающих предприятий. За 2003 г. выпущено три методических пособия, одно учебно-методическое пособие, освоены новые дисциплины “Введение в технологию отрасли”, “Научные основы производства рыбной продукции”, “Пищевые добавки”. Таким образом, решается вопрос обеспечения как института, так и предприятий рыбной отрасли молодыми перспективными кадрами.

1. ИССЛЕДОВАНИЕ СЫРЬЯ.
ТЕХНОЛОГИЯ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

УДК (664.951.81 +595.383.1+639.28) (03)(99)

*В.М. Быкова, В.П. Быков, Л.И. Кривошеина,
Т.Н. Радакова, М.Я. Гройсман, О.И. Глазунов*

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ
КОМПЛЕКСНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КРИЛЯ

Одной из важнейших проблем, решаемых ВНИРО, институтами и организациями рыбной промышленности, явилось изучение, освоение и комплексное использование сырьевых ресурсов антарктического криля.

Антарктический криль занимает ведущее положение в общем объеме планктона Антарктики. Большая численность этого рачка, отсутствие затрат на его разведение и выращивание, уникальный химический состав, высокая пищевая ценность, а также доступность скоплений криля для промысловых орудий лова ставят его в число ведущих объектов промысла (табл. 1).

По данным Антком, общая биомасса криля в Антарктическом регионе составляет 50 млн. т, допустимый ежегодный вылов колеблется от 2,0 до 3,5 млн.т.

Для решения проблемы комплексной переработки криля, внедрения технологии и техники организации его лова приказом Минрыбхоза СССР в программе ГКНТ была создана отраслевая целевая программа "Криль" (1980–1999 гг., руко-

Таблица 1. Мировой вылов криля, млн. т

Страна	Годы									
	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997
Чили	5938	5329	4500	3679	6065	3261	3634	–	–	–
Япония	73112	78928	62187	67582	74325	59272	62322	60303	60546	60898
Польша	5215	6997	1275	9571	86607	15909	7915	9384	20610	19156
Россия	–	–	–	–	157725	4249	965	–	–	–
Украина	–	–	–	–	61719	6083	8852	48884	13388	4246
СССР	284873	301498	302376	275495	–	–	–	–	–	–

водитель В.П. Быков), к выполнению которой были привлечены отраслевые организации: ВНИРО, ТИПРО, АтлантНИРО, АзЧерНИРО, ПИНРО, Техрыбпром, Севтехрыбпром, ЦПКТБ "Дальрыба", ЦПКТБ "Азчеррыба", Дальрыбвтуз и другие, а также ряд институтов АН СССР, других министерств и ведомств, при этом большой вклад внесли ИНЭОС АН СССР, ВНИЭКИПродмаш (НПО "Мир").

В связи с отдаленностью районов обитания криля и необходимостью его обработки непосредственно в местах лова (как скоропортящегося сырья) для его добычи и переработки были модернизированы десятки действующих промысловых судов: оснащены морозильными и жиромучными установками. Кроме того, усилиями Гипрорыбфлота и ЦКБ "Восток" Минсудпрома СССР были созданы специализированные крилево-рыбные консервно-морозильные траулеры проекта 16080 (типа "Антарктида"), серией из семи судов, построенных на Николаевском судостроительном заводе "Океан".

В результате реализации этой программы были созданы технология и техника комплексной переработки криля на пищевые, кормовые, технические продукты и медицинские препараты.

В период с 1971 по 1991 г. вылов криля бывшим СССР составил около 4 млн.т, из него произведено продукции на сумму 2 млрд. 200 млн. руб., от реализации которой получена прибыль, составившая около 600 млн.руб.

В рамках программы "Криль" были изучены промысловые районы и определены возможные объемы вылова криля, его основные биологические характеристики. Установлено, что массовые концентрации антарктического криля образуются весной, летом и частично осенью (ноябрь-май) в Южном полушарии (табл. 2), что связано с размножением и питанием рачков [Любимова и др. 1983].

Таблица 2. Рекомендации по промыслу криля в разных районах Антарктики

Промысловый район	Сектор	Подрайон	Вылов, млн.т	Сроки промысла, месяцы
<i>Освоенные районы</i>				
о. Ю.Георгия	АГЛ	48,3	0,5	I-V(VI-IX)
Юж. Оркнейские острова	АГЛ	48,2	3,9	XII-IV (V)
Юж. Шетлендские острова	АГЛ	48,1	2	XI-III (IV)
Море Содружества	ИНД	58.4.2	2,9	(XII)-I-III
<i>Районы освоения промыслом на ближайшую перспективу</i>				
Моря Дюрвиля и Сомова (о-ва Баллени)	ИНД	58.4.1	-	-
	ТИХ	88,1	1,8	I-III
Архипелаг Палмера	АГЛ	48,2	0,8	XI-III

Анализ материалов первых отечественных исследований криля как объекта обработки и использования, проведенных ВНИРО и АтлантНИРО в 60-х годах, показал, что без учета вариабильности химического состава и свойств криля затруднительно создать научно обоснованные технологии его переработки.

Питание, созревание, линочный цикл – наиболее важные процессы жизнедеятельности рачков, определяющие их химический состав. Выявлены основные закономерности изменения свойств криля в зависимости от физиологического состояния особей, районов и сезонов вылова, а также других факторов. При этом отмечена довольно высокая степень взаимосвязи исследованных параметров, что позволяет определять химический состав криля по данным биологического анализа конкретного улова. В итоге разработан непрямой экспресс-метод определения химического состава криля. Данные, положенные в основу этого метода, представлены в табл. 3 [Быков, 1992].

Изменение свойств криля-сырца наблюдалось в зависимости от времени вылова, а также района промысла иногда в течение нескольких дней и даже тралений, при этом оно отражалось на химическом составе криля, выходе мяса и качестве продукции.

Таблица 3. Изменения химического состава криля-сырца

Объект исследований	Размеры, мм	Содержание, % к сырой массе				
		воды	липидов	белка	зола	панциря
<i>Февраль</i>						
Половозрелые						
самцы	–	80,8	1,6	15,5	2,9	2,0
самки	–	77,3	5,0	15,6	2,5	1,6
Неполовозрелые						
самцы	33,0–42,0	75,9	6,3	15,4	2,5	2,0
и самки	42,5–48,0	75,3	7,4	15,0	2,5	1,9
	48,5–57,0	74,2	9,7	14,0	2,2	1,7
<i>Март</i>						
Половозрелые						
самцы	–	78,4	4,2	14,2	2,5	2,1
самки	–	76,6	7,1	13,6	2,2	1,9
Неполовозрелые						
самцы	33,0–42,0	75,7	7,1	14,5	2,5	2,0
и самки	42,5–48,0	74,2	8,7	14,4	2,6	1,9
	48,5–57,0	74,1	9,4	14,5	2,7	2,0
<i>Апрель</i>						
Созревающие						
самцы и	33,0–42,0	76,9	6,6	14,1	2,5	1,9
самки	42,5–48,0	75,6	7,7	14,4	2,7	2,2
	48,5–57,0	75,5	8,9	14,0	2,3	1,7

На основании обобщения материала по химическому составу и свойствам криля-сырца было предложено подразделять его на три размерные группы (табл. 4).

Таблица 4. Химический состав криля-сырца по размерным группам, %

Размерная группа	Состав группы криля	Вода	Липиды	Белок	Минеральные вещества
Мелкий (39 мм и менее)	В основном ювенильный и I стадии зрелости	76,4–78,1	3,4–5,1	14,2–14,5	2,3
Средний (40–47 мм)	В основном II и III стадий зрелости	74,1–75,3	6,9–7,5	14,4–15,6	2,3
Крупный (более 48 мм)	В основном III, IV и V стадий зрелости	80,0–81,5	1,6–3,9	12,9–13,6	2,4

Данные, представленные в табл. 4, свидетельствуют о том, что химический состав криля подвержен значительным колебаниям в зависимости от размера, пола и биологического состояния рачка.

Антарктический криль обладает высокой протеолитической активностью, что определяет нестабильность его свойств и, следовательно, краткосрочность хранения.

Установлено, что травмирование криля в результате лова и переработки, особенно выливки из орудий лова, ускоряет автолитические процессы и ухудшает качество сырца.

По данным ВНИРО, наиболее эффективными на промысле криля оказались разноглубинные тралы.

Однако результаты проведенных исследований и промышленная эксплуатация различных тралов не решали всего комплекса проблем, связанных с ловом криля. Выявлено, что во время подъема трала по слипу при уловах свыше 10 т 80% криля травмируется, а потери первоначальной массы сырья при этом достигают 20% и более. Гидромеханизированная установка “Шланг-К”, а затем установка “Ис-

ток”, предназначенные для механизированной выливки улова криля из трала, обеспечили снижение повреждаемости криля до 5%.

В итоге исследований обоснованы требования к вылову и переработке криля на пищевую продукцию, заложенные в нормативно-техническую документацию и включающие предельное наполнение трала, не превышающее 6–10 т, продолжительность траления 1 ч, выливку криля из трала предпочтительно осуществлять гидромеханическим способом.

Рациональное использование антарктического криля невозможно без глубокого и всестороннего изучения его химического состава и свойств.

Обобщенные данные по общему химическому составу криля представлены в табл. 5 [Быков и др., 1978].

Таблица 5. Общий химический состав криля, %

Вещества	Пределы содержания	Среднее значение
Влага	73,2–83,1	77,4
Липиды	1,2–11,7	5,2
Белок ($N_{об} \times 6,25$)	9,70–16,3	13,8
Азотистые вещества	1,55–2,61	2,21
Углеводы	0,3–0,9	0,5
Зола	2,3–4,0	3,0

Наибольшие колебания в соответствии с данными, представленными в табл. 5, наблюдаются в содержании липидов (от 1,2 до 11,7%), которые в теле рачков распределены неравномерно, и большее их количество сосредоточено в головогруди (табл. 6).

Таблица 6. Распределение липидов в криле различных размеров, %

Размерные классы	Содержание липидов				
	в целом криле	в шейках		в головогруди	
		от сырой навески	от общего количества	от сырой навески	от общего количества
1	3,7±0,2	2,2±0,1	30,8±5,9	5,2±0,4	68,9±5,9
2	5,4±0,8	4,1±0,4	42,5±7,0	7,5±0,4	61,2±7,7
3	6,2±0,2	4,8±0,2	44,4±1,6	8,1±0,1	62,5±10,5

Липиды антарктического криля имеют прежде всего видовую специфичность, они содержат много ненасыщенных жирных кислот, фосфолипидов и стерина.

Фракционный состав липидов антарктического криля приведен ниже, %

Фосфолипиды	16,1–29,2
Моноглицериды	1,2–3,0
Диглицериды	1,0–3,2
Стерины	6,2–8,6
Триглицериды	32,2–51,6
Свободные жирные кислоты	11,4–16,1
Эфиры стерина	6,0–10,1
Общие липиды	2,5–5,2

Высокую ненасыщенность липидов криля следует рассматривать как адаптацию к обитанию в антарктических широтах: полиеновые кислоты снижают температуру замерзания протоплазмы клеток, обеспечивая ей тем самым высокую метаболическую активность в области температур, близких к 0 °С, при которых встречается данный вид.

В этой связи липиды криля подвержены более интенсивному окислению, чем липиды других видов гидробионтов [Ржавская, 1981].

Содержание комплекса фосфолипидов, главным образом лецитина (фосфотидилхолина и кефалина), в липидах криля может достигать 58% от общей суммы. В составе фракций эфиров стерина обнаружено 4,1% каротиноидов. Известно, что зоопланктон Южного океана не содержит восков, не найдено этих веществ и в липидах антарктического криля.

Высокое йодное число липидов криля (130–190) также свидетельствует о большом содержании полиеновых жирных кислот, сумма которых может достигать 61% (табл. 7) [Ржавская, Макарова, 1989].

Таблица 7. Жирнокислотный состав липидов криля, % от общей суммы

Насыщенные кислоты		Ненасыщенные кислоты	
C12:0	0,3	C14:1	0,3
C14:0	16,6	C15:1	0,1
C15:0	0,6	C16:1	9,0
C16:0	20,4	C17:1	0,5
C18:0	1,1	C18:1	20,0
C22:0	0,1	C20:1	0,8
		C18:2	2,5
		C18:3	1,3
		C18:4	2,8
		C20:3	0,6
		C20:4	0,8
		C20:5	13,7
		C22:4	0,3
		C22:5	0,2
		C22:6	8,0

В наибольшем количестве в липидах криля представлены кислоты: миристиновая (C14:0), пальметин-олеиновая (C16:1), пальметиновая (C16:0), олеиновая (C18:1), эйкозапентаеновая (C20:5), докозогексаеновая (C22:6).

Сумма эссенциальных жирных кислот (линолевая, линоленовая, арахидоновая) в липидах антарктического криля составляет около 5%.

Состав липидов объектов морского промысла во многом определяет их пищевую ценность.

Сведения о количественном и качественном составе азотистых веществ в криле довольно противоречивы. По мнению большинства авторов, азотистые вещества криля состоят из белковых (до 80%) и небелковых азотистых веществ, в основном из полипептидов. Однако азот белков составляет только около 60% от общего содержания азотистых веществ, при этом 12% от общего азота приходится на азот аминокислот, а 0,5% составляет азот летучих оснований. Подобные различия в содержании азотистых веществ, вероятно, связаны со степенью свежести криля.

Все формы азота, в том числе белковый, небелковый, летучих оснований, азот аминокислот, являются объективными показателями степени свежести криля, глубины автолитических процессов и в итоге — качества продукта. Азотистые вещества криля на 80% представлены полноценными белками. По литературным данным, белок криля содержит весь набор аминокислот и сходен с белками домашних животных и куриного яйца, что соответствует эталону белка, предложенному ФАО.

Аминокислотный состав белков криля, представленный в табл. 8, характеризуется относительно высоким содержанием (40–45%) незаменимых аминокислот.

Криль является значительным источником витаминов групп А, В, Д, Е. Грэтхэм [Grautham, 1977] обобщил данные, полученные разными авторами, по содержанию витаминов в криле, в том числе результаты исследования ученых ВНИРО (табл. 9).

Установлено, что среди каротиноидов в криле преобладает астаксантин. При этом большая часть его присутствует в виде сложных эфиров жирных кислот. В целом в мороженом криле обнаружено от 15 до 77 мг каротиноидов на 1 кг, в крилевой муке — от 15 до 280 мг/кг. Особенно богат каротиноидами крилевый жир (727–1080 мг/кг).

Большую ценность представляет криль как источник минеральных элементов, в том числе важнейших биогенных элементов, которые входят в состав ферментов, витаминов, гормонов. К этим элементам относятся кальций, калий, фосфор, магний, железо, кремний, йод, медь, цинк, марганец, молибден, кобальт, фтор, алюминий, хром и другие.

Таблица 8. Аминокислотный состав белков криля, %

Аминокислоты	Данные	
	Фергюсона и Реймонта [Ferguson, Raymond, 1974]	Егоровой и др. [1970]
НЕЗАМЕНИМЫЕ		
Валин	5,3–5,8	4,5–5,9
Изолейцин	5,2–6,2	4,5–5,3
Лейцин	7,5–8,1	6,7–8,0
Лизин	9,0–10,7	6,1–12,6
Метионин	2,0–3,0	2,0–2,7
Треонин	4,2–5,1	3,3–4,5
Триптофан	1,4	0,7–1,1
Фенилаланин	4,6–5,2	3,8–6,1
ЗАМЕНИМЫЕ		
Аланин	5,7–7,0	5,0–7,4
Аргинин	6,6–7,7	3,6–7,7
Аспарагиновая к-та	9,4–11,4	8,7–12,0
Гистидин	2,5–2,8	1,3–1,8
Глицин	4,2–4,8	4, 7–6,5
Глютаминовая к-та	11,3–13,4	10,8–13,6
Пролин	2,6–3,6	1,9–6,1
Серин	4,6–5,4	2,2–3,6
Тирозин	4,3–5,3	2,9–3,9
Цистин	0,1–1,1	–
Цистеин	0,4–2,4	–
Таурин	0,2–0,8	–
Орнитин	0,4–0,8	–

Таблица 9. Содержание витаминов в криле, мг на 100 г сырой массы

Витамин	Пределы содержания	Среднее значение
Г Р У П П А А		
А	50–700	281
β-каротин	10–30	20
Астаксантин	600–9700	3954
Г Р У П П А В		
В ₁ – тиамин	12–37	25
В ₂ – рибофлавин	100–520	216
В ₆ – пиридоксин	100–110	105
В ₁₂ – цианкобаламин	16–18	17
Пантотеновая кислота		1500
Ниацин	–	7000
Биотин	–	10
Фолиевая кислота	66–70	68
Г Р У П П А Д		
Провитамин Д	–	3
Г Р У П П А Е		
Токоферол	144–781	513

Согласно данным Грэтхэма [Grautham, 1977], в криле определено свыше 30 макро- и микроэлементов. Концентрация тяжелых металлов, а также радионуклидов в рачке не превышает допустимых уровней, что отличает его от других гидробионтов, обитающих в районах повышенного антропогенного воздействия.

Данные В.П. Быкова, А.Я. Сторожука, [1981] и др. по содержанию некоторых минеральных элементов в криле представлены в табл. 10.

Таблица 10. Содержание некоторых минеральных элементов в криле, мг/кг сырой массы

Элемент	Пределы содержания	Среднее значение
Fe	5,0–40,0	16,0
Mn	0,4–2,2	1,3
Zn	7,0–28,0	18,0
Cu	4,0–42,0	24,0
Ni	0,7–5,0	2,0
Co	0,3–2,0	0,9
Sr	6,4–49,1	28,0
Pb	0,4–2,6	1,5
Cd	0,4–2,9	1,3
Al	5,5	–
As	0,06	–
Ca	124	–
Cd	0,01–0,08	–
Cl	900	–
Cr	0,36	–
Cu	2,6	–
Hg	0,06	–

Содержание минеральных веществ в криле в значительной мере колеблется, что связано с размерами рачка, полом, степенью развития репродуктивной системы, сезоном и районом вылова.

Криль, и особенно его печень, содержат ферменты с протеолитической активностью в 10–12 раз большей, чем у антарктических рыб. Высокой активностью обладают также липолитические и хитиноподобные ферменты.

В тканях криля в небольших количествах содержатся и другие биологически активные вещества: антиоксиданты, простогландины, ДНК.

Весьма важным моментом в плане санитарного контроля при производстве пищевой, кормовой и технической продукции является изучение микрофлоры криля и среды обитания, особенно в районах его крупномасштабного промысла.

Установлено, что количество микроорганизмов в свежесобранном криле исследованных районов Южного океана незначительно [Картинцев, 1981] (табл. 11).

Таблица 11. Микрофлора свежесобранного криля исследованных районов Южного океана, кл/г

Район исследования	Число микроорганизмов, выросших при температуре		
	37°С	25°С	8°С
Атлантический сектор			
Море Скотия	$0,6 \times 10^2 - 1,4 \times 10^3$	$1,0 \times 10^2 - 1,4 \times 10^4$	$1,7 \times 10^4 - 4,0 \times 10^4$
Море Уэдделла	$0,4 \times 10^2 - 1,2 \times 10^3$	$0,8 \times 10^2 - 1,6 \times 10^4$	$0,9 \times 10^4 - 2,3 \times 10^4$
Индоокеанский сектор			
Море Космонавтов	$1,9 \times 10^2 - 2,8 \times 10^3$	$0,9 \times 10^3 - 2,6 \times 10^4$	$1,5 \times 10^4 - 2,7 \times 10^4$
Море Содружества	$1,1 \times 10^2 - 1,2 \times 10^3$	$2,2 \times 10^2 - 2,6 \times 10^2$	$1,9 \times 10^3 - 3,4 \times 10^4$
Море Рисер-Ларсена	$1,0 \times 10^2 - 2,2 \times 10^3$	$4,1 \times 10^3 - 2,3 \times 10^4$	$1,8 \times 10^4 - 3,2 \times 10^4$
Тихоокеанский сектор			
Море Беллинсгаузена	$0,4 \times 10^2 - 1,4 \times 10^3$	$2,1 \times 10^2 - 2,9 \times 10^3$	$6,2 \times 10^3 - 1,0 \times 10^4$

Исследованиями ВНИРО установлено, что численность бактерий в образцах криля зависит от его физиологического состояния. Результаты анализов общей численности бактерий питающегося и непитающегося криля показали, что число бактерий в питающемся криле на порядок выше (табл. 12).

Таблица 12. Влияние физиологического состояния криля на его микрофлору

Наполнение желудка криля, баллы	Число микроорганизмов, кл/г	
	Мезофилы	Психрофилы
0–1	$0,8 \times 10^2 - 2,1 \times 10^3$	$1,2 \times 10^3 - 1,6 \times 10^4$
2–3	$4,6 \times 10^2 - 4,9 \times 10^3$	$4,1 \times 10^2 - 3,4 \times 10^4$

Анализы численности бактерий в отдельных частях тела криля показали, что наибольшая часть микрофлоры сосредоточена в головогрудии и кишечнике (табл. 13).

Таблица 13. Микрофлора отдельных частей тела криля, кл/г

Часть тела	Мезофилы	Психрофилы
Головогрудь	$1,5 \times 10^4 - 2,8 \times 10^4$	$5,9 \times 10^4 - 8,0 \times 10^4$
Абдомен	$0,4 \times 10^3 - 1,0 \times 10^3$	$1,6 \times 10^4 - 2,1 \times 10^4$
Кишечник	$6,1 \times 10^3 - 1,4 \times 10^4$	$1,5 \times 10^4 - 2,6 \times 10^4$

Относительно невысокая обсемененность криля ($6,5 \times 10^2 - 1,1 \times 10^3$ кл/г) обусловлена низкой температурой и слабой загрязненностью морской воды в районе промысла. По микробиологическим характеристикам криль-сырец пригоден для производства в первую очередь пищевой, а также кормовой и технической продукции.

Малые размеры криля (масса рачка около 1 г), практически полное отсутствие отечественного и зарубежного опыта по его переработке на основе известных традиционных методов обусловили необходимость разработки способов, обеспечивающих высокую производительность в потоке на основе комплексной безотходной или малоотходной технологии, в частности требовалось выделение пищевой части с одновременным получением побочных кормовых, технических продуктов и медицинских препаратов.

На первом этапе освоения ресурсов криля преобладало кормовое направление его использования с применением имеющихся в промышленности установок для производства кормовой муки и сыро-мороженого криля.

Научно-исследовательскими, проектно-конструкторскими организациями и промышленными предприятиями Минрыбхоза СССР, институтами других министерств и ведомств были созданы новые способы и средства механизации для обработки криля, основанные на использовании физических (прессование, центрифугирование, тепловая обработка, замораживание, механическое шелушение и др.), а также химических и биохимических процессов, при которых происходит селективное извлечение из криля-сырца различных ценных компонентов (белков, ферментов, каротиноидов, липидов и др.).

В итоге на основе криля получены следующие виды продукции:

- *пищевые* – паста “Океан” (коагулят) и консервы на ее основе, вареное и бланшированное мясо, фарш, консервы из мяса и фарша, изоляты, концентраты, гидролизаты, каротиноиды, структурированные и формованные продукты, широкий ассортимент кулинарных изделий из пасты, мяса и фарша;
- *кормовые* – кормовая мука, в том числе гранулированная и для стартовых кормов, сыро-мороженный криль, кормовые гидролизаты, корма химического консервирования, кормовая паста, белково-минеральная кормовая добавка;
- *технические* – хитин, хитозан, их производные, ферментные препараты;
- *парфюмерно-косметические* – хитозан и его производные, каротиноиды;

• *медицинские* – каротиноиды, ДНК, лекарственные препараты на основе хитина и хитозана.

Впервые в мировой практике научной группой ВНИРО разработана технология первого пищевого продукта из криля в виде белковой пасты “Океан” [Крючкова, Лагунов, 1969; Лагунов и др., 1981], основанная на прессовании криля-сырца, выделении жидкой фракции (сока) с последующей его коагуляцией при тепловой обработке.

Технологический процесс получения пасты включает следующие операции:



Паста “Океан” имеет приятные сладковатый креветочный вкус и аромат, цвет от нежно-розового до темно-кораллового и содержит (в %): влаги – 68–75, белка – 14–20, липидов – 3–10, углеводов – 1,5–2,0, а золы – 1,7–3,0.

В состав белков пасты входят такие незаменимые аминокислоты, как треонин, валин, метионин, изолейцин, лейцин, тирозин, фенилаланин, лизин и триптофан. По пищевой ценности паста не уступает таким продуктам питания, как яйцо, мясо трески, цыплят, омаров и креветок.

Жир пасты характеризуется высоким содержанием полиненасыщенных жирных кислот (до 20–30%) и фосфатидов (до 12%) к общему количеству липидов.

Паста содержит значительное количество жиро- и водорастворимых витаминов, богата макро- и микроэлементами.

На основе пасты “Океан” были разработаны и внедрены в промышленность “Креветочное масло”, сыр “Коралл”, “Чипсы”, а также продукты для детского питания – масло “Детское”, “Колобок” и различная кулинарная продукция для предприятий общественного питания.

Опыт реализации белковой пасты “Океан” показал, что на основе данного продукта нельзя решить вопрос широкого практического использования такого массового источника сырья, каким является криль. В этой связи исследования были направлены на разработку рациональных и эффективных технологий комплексного использования криля с выделением из него мяса.

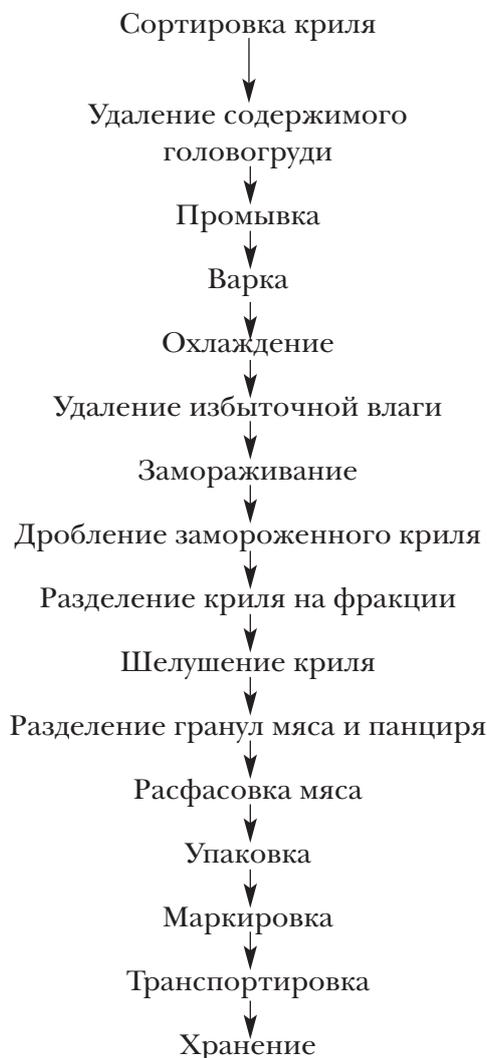
В итоге было разработано несколько технологических схем и создано оборудование для получения чистого мяса из криля разными способами:

Результаты исследований позволили определить три основных направления получения чистого мяса из криля:

• варено-мороженое мясо в виде гранул методом шелушения криля в замороженном состоянии по технологии ВНИРО (линия Н26-ИПВ);

- вареное и бланшированное мясо криля в виде “шек” методом аэрошелушения по технологии ВНИРО-ВНИЭКИПродмаш (линия А1-ИКМ);
- варено-мороженое мясо в виде кусочков по технологии ТИПРО (линия Н6-ИЛА).

Технологический процесс получения гранулированного варено-мороженого мяса криля на линии Н26-ИПВ включает следующие операции:



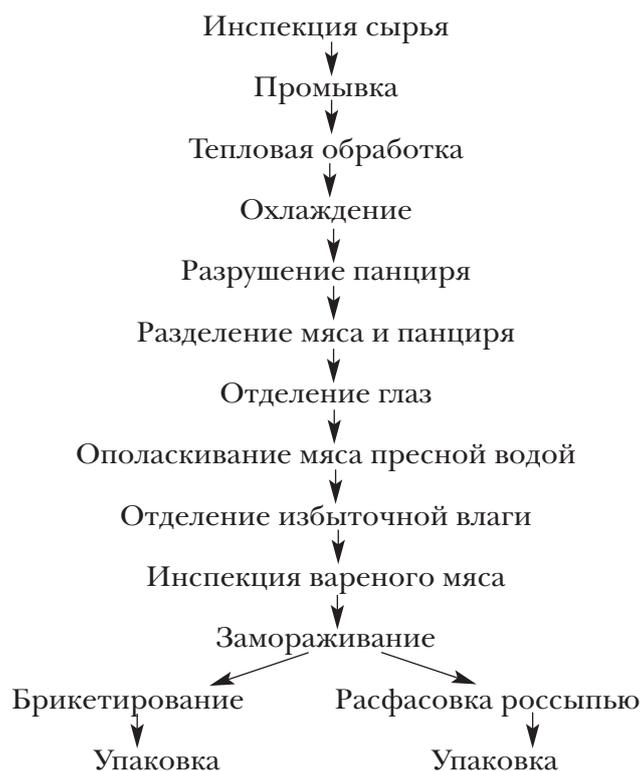
Полученное варено-мороженое мясо криля представляет собой гранулы розового цвета с приятными характерными креветочными вкусом и запахом.

Варено-мороженое гранулированное мясо криля являлось продуктом, готовым к употреблению, и поступало в розничную торговую сеть в мелкой расфасовке массой не более 0,5 кг, а также на промышленную переработку блоками массой до 3 кг.

В связи с ограниченными сроками хранения гранулированного мяса, связанными с наличием в нем остатков содержимого головогрудки, возникла необходимость в разработке новой технологии и комплекса оборудования для получения мяса криля на основе аэрошелушения, позволяющего с помощью энергии воздушной струи разрушать вареный криль с последующим разделением полученной массы в потоке воды на фракции и выделением чистого мяса [Быков, Сторожук, 1981].

При этом обеспечивается полное удаление головогрудки, в которой концентрируется основное количество липидов.

Технологический процесс производства варено-мороженого мяса криля включает следующие операции:



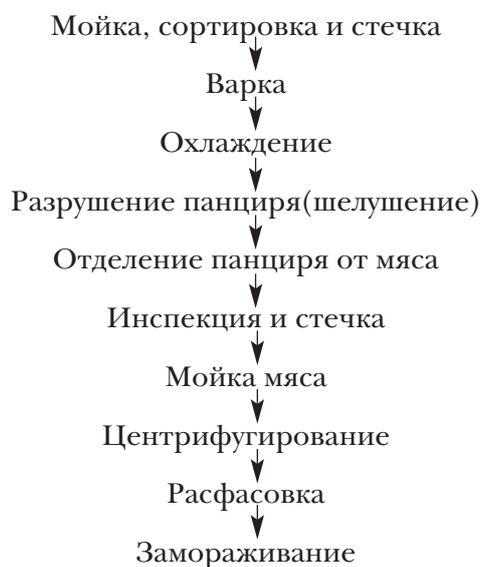
Полученное мясо имеет вид целых “шеек” белого или бело-розового цвета с приятными, характерными креветочными ароматом и вкусом.

Высокие качественные показатели данного вида мяса криля обусловлены отсутствием остатков головогруды и минимальной длительностью процесса, не превышающей 10 мин.

Продукт реализуется в замороженном виде, а также в виде широкого ассортимента кулинарных изделий, предназначенных для реализации в торговой сети и сети общественного питания, разработанных МИНХ им. Плеханова.

ТИНРО совместно с Дальтехрыбпромом разработаны технология и оборудование для получения мяса путем высокоскоростного механического шелушения криля (основанного на применении диска с шероховатой рабочей поверхностью).

Технологическая схема процесса получения варено-мороженого мяса на линии Н6-ИЛА включает следующие операции:





Полученный по данной технологической схеме продукт имеет вид небольших кусочков мяса белого цвета, запах и вкус выражены слабо, содержание влаги в готовом продукте 80%, панциря – 0,1–0,2%.

Содержание в мясе (% на сухое вещество): липидов 5,6, общих азотистых веществ 14,1, небелкового азота 1,4, белка 79,6, золы 11,3, углеводов – следы.

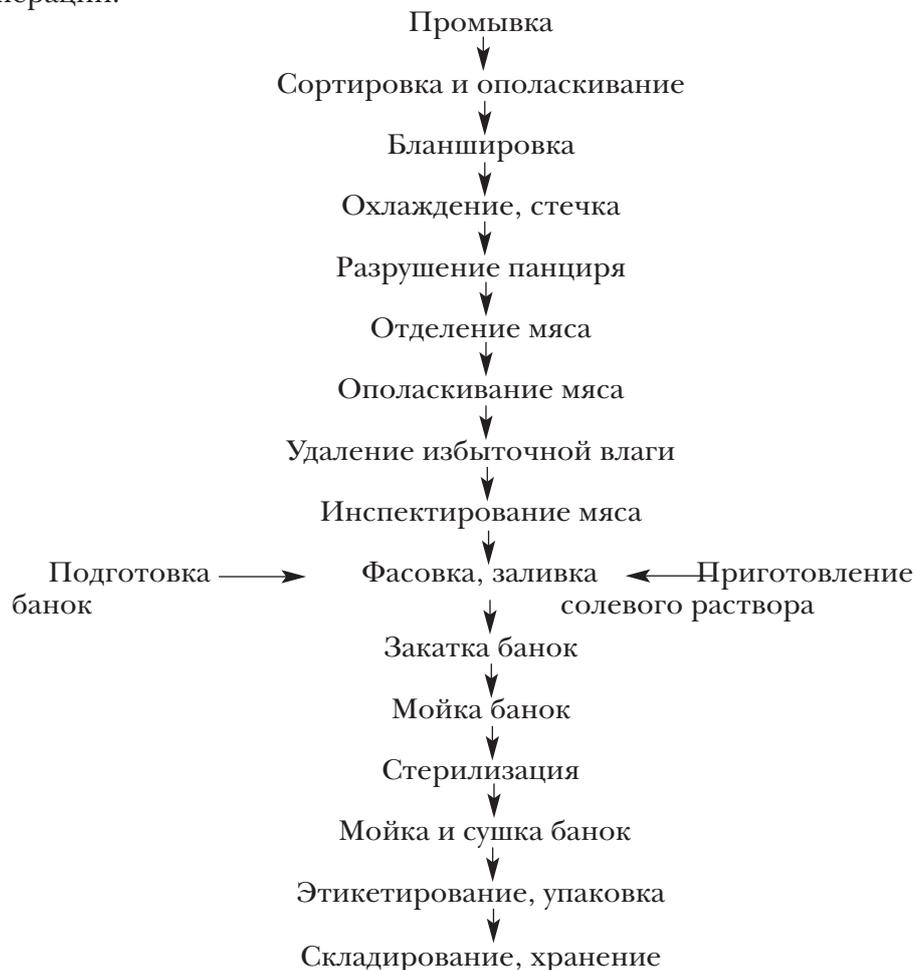
Данный вид варено-мороженого мяса криля реализуют в розничной сети, а также используют в качестве полуфабриката для производства консервов и различной кулинарной продукции на рыбообрабатывающих предприятиях и в сети общественного питания.

Одним из перспективных направлений массового использования криля на пищевые цели является производство натуральных консервов.

Натуральные консервы из мяса криля выпускают на оборудовании двух типов: линии Н10-ИЛК-4, разработанной ВНИЭКИПродмаш и ЦПКТБ “Азчеррыба”, и линии НЗ-ИЛ2Б, разработанной Дальтехрыбпромом и эксплуатируемой на серии судов типа БАТ “Антарктида”.

Эти линии существенно отличаются по способу разрушения панциря криля и разделению полученной массы на панцирь и мясо, а также режиму тепловой обработки сырья.

Технологический процесс получения натуральных консервов включает следующие операции:

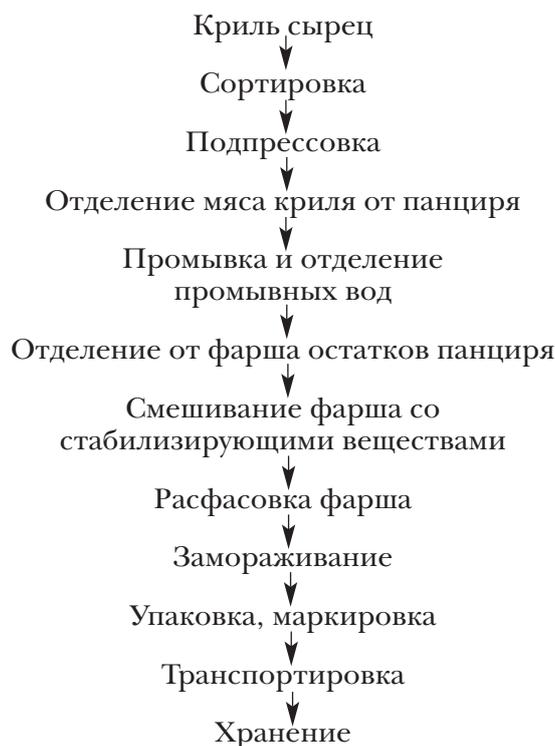


Консервы из мяса криля используют как в натуральном виде, так и для приготовления салатов, бутербродов, закусок с добавлением майонеза, лимона, овощей, а также различной кулинарии.

Другим перспективным направлением пищевого использования криля является получение сыромороженого фарша с высоким выходом при полном удалении внутренностей и минимальном содержании в продукте остатков панциря и глаз.

Промышленное воплощение получили технологии фарша и консервов на его основе, разработанные ВНИРО и АтлантНИРО.

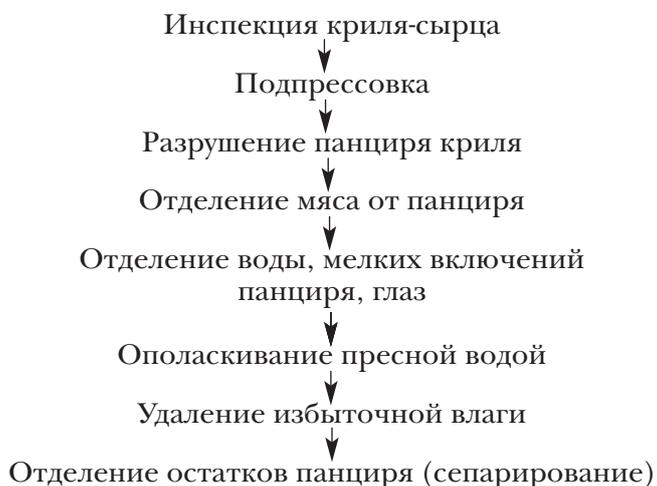
Технологический процесс производства сыромороженого фарша из криля включает следующие основные операции [Андреев, 1982]:

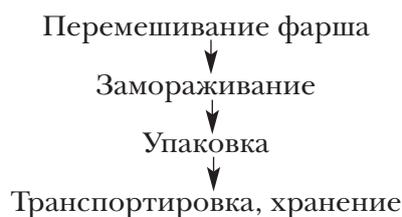


Фарш из криля, полученный по указанной схеме, содержит влаги не более 82%, панциря не более 0,5%.

Специалистами ВНИРО совместно с ВНИЭКИПродмаш и СПОРП “Атлантика” разработано оборудование, обеспечивающее получение фарша криля с улучшенными качественными показателями — с содержанием влаги не более 80%, а панциря не более 0,2%.

Процесс получения фарша включает следующие технологические операции:





Общий химический состав фарша из криля представлен ниже, %

Влага	80,0–81,5
Белок	14,4–15,0
Растворимые белки, % от общего азота	73,9
Небелковый азот, % от общего азота	23,0
АЛО, % от общего азота	3,13
Липиды	1,5–1,8
Влагоудерживающая способность	40,6–43,5
Панцирь	0,15–0,17

Одним из путей использования фарша криля является производство консервов. АтлантНИРО разработана технология двух видов стерилизованных пастообразных консервов из фарша криля: “Фарш антарктической креветки (криля) натуральный”; “Фарш антарктической креветки (криля) бутербродный”.

Улучшено качество консервов из фарша криля путем введения в технологическую схему процесса структурирования или тонкого измельчения фарша, использования банки № 1 вместимостью 100 г и осуществления мягких режимов стерилизации.

ВНИРО и АтлантНИРО проведены исследования по использованию сыромороженого фарша криля в кулинарии. Разработаны и внедрены в производство рецептуры таких продуктов, как пресервы (в виде паст и ломтиков), консервы (сосиски без оболочки в масле, бульоне, желе), сосиски в целлофановой оболочке, колбасы, палочки, пельмени с разными добавками и др.

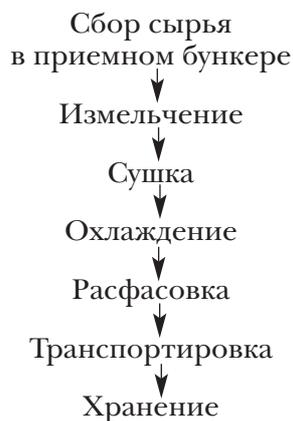
Определены оптимальные варианты рецептур варено-копченых колбас с добавлением фарша криля. Наиболее высокую оценку получили колбасы рыбнокреветочные варено-копченые “Куршская”, “Вильнюсская”.

Промышленный выпуск кормовой продукции начался с производства сыромороженого и варено-мороженого криля. Дальнейшее увеличение объема вылова криля, завершение биологических испытаний кормовых продуктов в пушном звероводстве, свиноводстве, птицеводстве обусловили необходимость расширения ассортимента вырабатываемой продукции – кормовой муки различных модификаций, кормов химического консервирования, белково-минеральных добавок.

Производство кормовой муки на существующих рыбомучных установках осуществляется способом прямой сушки при атмосферном давлении или под вакуумом и прессово-сушильным с использованием подпрессового бульона или без него.

Для производства кормовой муки способом прямой сушки используют целого криля или жом, получаемый при производстве пасты “Океан”.

Технологический процесс производства кормовой муки включает следующие операции:



Получаемая по указанной схеме мука характеризуется повышенным содержанием липидов. Вследствие воздействия высоких температур в муке накапливается значительное количество продуктов окисления липидов, которые снижают ее кормовую ценность и ускоряют протекание процессов окисления в муке при ее дальнейшем хранении.

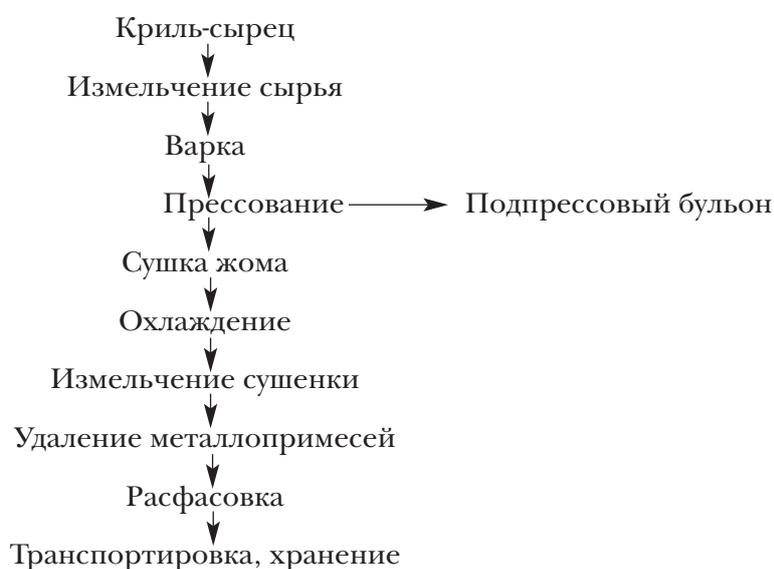
Таблица 14. Химический состав муки, полученной способом прямой сушки, %

Объект исследования	Влага	Липиды	Белок	Зола	Хитин
Мука из криля-сырца	10,6	21,2	62,6	10,6	4,2
Мука из жома криля после выделения пасты	7,0	11,5	53,8	20,1	3,7

Наибольшее распространение в промышленности имеет прессово-сушильный способ получения кормовой муки из криля, осуществляемый при более мягких температурных режимах обработки и обеспечивающий получение муки повышенной кормовой ценности. Основным отличием прессово-сушильного способа получения кормовой муки от способа прямой сушки является процесс прессования, обеспечивающий возможность переработки сырья с довольно высоким содержанием липидов.

Технологическая схема производства кормовой муки прессово-сушильным способом наиболее экономически целесообразна и технически совершенна. Современные прессово-сушильные установки сблокированы в единый агрегат непрерывного действия. Выход муки без использования подпрессовых бульонов составляет 16–17%, а количество подпрессовых бульонов – 68–73% от массы сырья [Боева, 1988].

Технологический процесс получения муки прессово-сушильным способом включает следующие операции:



В табл. 15 представлен химический состав кормовой муки, полученной прессово-сушильным способом из различного сырья.

Согласно данным табл. 15, наиболее высокими качественными показателями характеризуется мука, полученная из крилевого жома.

Таблица 15. Химический состав кормовой муки из различных образцов криля, %

Объект исследования	Влага	Липиды	Белок	Зола
Мука из свежего криля	11,3	19,3	53,7	15,0
Мука из мороженого криля	10,0	11,7	55,2	20,0
Мука из жома	7,6	12,1	64,0	12,9

Кормовая ценность муки определяется содержанием доступного лизина, перевариваемостью белковых веществ, а также качеством и составом содержащихся в ней липидов.

Сравнительные исследования, проведенные ВНИРО, свидетельствуют о том, что в крилевой муке, выработанной прессово-сушильным способом из крилевого жома, содержание доступного лизина было выше в среднем в 1,9 раза, а переваримость белковых веществ больше на 14%, чем в муке, полученной способом прямой сушки.

Одним из перспективных направлений комплексной переработки криля является получение белковых изолятов и создание на их основе продуктов, имитирующих филе деликатесных рыб, пищевых волокон для производства аналогов мяса млекопитающих, икры осетровых и лососевых рыб [Новикова, и др., 1989].

Работы по созданию новых технологий и устройств для их реализации защищены 30-ю авторскими свидетельствами и 20-ю патентами.

В итоге проведенных практически за 30-летний период исследований в судовых и береговых условиях создан огромный научно-технический потенциал, позволивший решить проблемы использования ресурсов антарктического криля и осуществить широкое внедрение результатов НИР и ОКР в области биологии и сырьевой базы криля, техники его лова, технологии и механизации обработки, создания специализированного и модернизации действующего флота.

В настоящее время промысел криля целесообразен только при стабильной экономической ситуации и соблюдении двух таких условий, как наличие крупных добывающих судов, поскольку природные условия Антарктического региона, большие расстояния от районов промысла до портов требуют использования именно таких судов; создание современных технологий безотходной переработки, позволяющих сделать добычу этого вида сырья экономически перспективной.

С помощью криля можно решить проблемы, связанные с дефицитом производства белоксодержащих продуктов, а также производством хитина и хитозана в странах, где ощущается недостаток хитинсодержащего сырья.

Литература

- Андреев М.П.* 1982. Разработка технологического процесса получения сыромороженого фарша из криля. – Автореф. дисс. на соиск. уч. ст. канд. техн. наук. – М. – 228 с.
- Боева Н.П.* 1981. Качество и кормовая ценность муки из криля, полученной различными способами // Сборник научных трудов. – М.: ОНТИ ВНИРО. – С. 88–91.
- Быков В.П.* 1992. Научные основы совершенствования и создания новых эффективных технологий гидробионтов. – Автореф. дисс. на соиск. уч. ст. д-ра техн. наук. – М. – 64 с.
- Быков В.П., Сторожук А.Я., Радакова Т.Н., Соломатина Л.Ф., Сидорова Е.М.* 1978. Химический состав криля // Рыбное хозяйство. – № 10. – С. 69–73.
- Быков В.П., Сторожук А.Я.* 1981. Химический состав и технологическая характеристика криля-сырца // Технология переработки криля. – М.: ВНИРО. – С. 7–15.
- Егорова Л.Н., Котыленко Л.Р., Сидорова Е.М.* 1970. Изменение аминокислотного состава сырья в процессе приготовления кормовой муки из каспийской кильки // Технология рыбных продуктов: Сборник научных трудов. – М.: ОНТИ ВНИРО. – Т. LXXIII. – С. 179–187.
- Картинцев А.В.* 1981. Микрофлора криля // Технология переработки криля. Труды ВНИРО. – М. – С. 38–40.
- Крючкова М.И., Лагунов Л.Л.* 1969. Криль – источник пищевого белка // Рыбное хозяйство. – № 5. – С. 58–59.
- Лагунов Л.Л., Ордуханян Н.И., Сидорова Е.М.* 1981. Основные направления использования пасты “Океан” // Технология переработки криля: Труды ВНИРО. – М. – С. 53–56.
- Любимова Т.Г., Макаров Р.Р., Шуст К.В., Лисовенко Л.А., Земский В.А., Студенецкая И.С.* 1983. Биологические ресурсы Южного океана // Обзорная информация ЦНИИТЭИРХ. Сер. Обработка рыбы и морепродуктов. – Вып. 10.
- Новикова М.В., Рехина Н.И., Горбунов К.А., Абрамова Л.С.* 1989. Создание продуктов новых форм из криля и рыбы // Новые белковые продукты на основе гидробионтов: Сборник научных трудов. – М.: ОНТИ ВНИРО. – С. 24–29.
- Ржавская Ф.М., Сакаева Е.А., Дубровская Т.А.* 1981. Исследование состава липидов криля // Технология липидов криля. – М.: ВНИРО. – С. 24–30.
- Ржавская Ф.М., Макарова А.М.* 1989. Состав липидов криля разных районов промысла // Технология криля. – М.: ВНИРО. – С. 30–37.
- Ferguson C.F., Raymont Y.K.V.* 1974. Biochemical studies on marine zooplankton. 12: Further investigation on *Euphausia superba* Dana // J. Mar. Biol. Assoc. UK. – V. 54 (3). – P. 719–725.

УДК 664.959

*В.М. Быкова, Л.И. Кривошеина, Е.А. Ежова,
О.И. Глазунов, К.Н. Панов*

СОВРЕМЕННЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ В ИССЛЕДОВАНИИ ХИТИНА И ХИТОЗАНА

Введение

В последние десятилетия возрос интерес исследователей к изучению хитина, представляющего собой природный полисахарид, широко распространенный в живом мире в наименее развитых организмах, образующий в комплексе с белками и минеральными солями внешний скелет и внутренние опорные структурные элементы. Хитин составляет более половины общего содержания органических веществ в хитиновых структурах организмов.

Наиболее доступным и масштабным источником хитина являются панцири ракообразных, которые долгое время оставались не утилизированными отходами при их разделке и создавали серьезные экологические проблемы в местах их промышленной переработки.

Хитин – твердое кристаллическое вещество белого цвета с розоватым или бежевым оттенком, нерастворимое в воде, разбавленных кислотах, щелочах, спиртах и других органических растворителях.

Интерес к хитину обусловлен созданием на его основе целого ряда производных, имеющих очень широкую сферу применения.

Основным дезацетилированным производным хитина является хитозан, растворимый в слабых растворах органических кислот. Хитозан сохраняет структуру хитина, но значительно легче поддается различным модификациям.

Хитину и хитозану присущи химическая, микробиологическая и радиационная устойчивость, биodeградируемость, высокая сорбционная способность к отдельным группам веществ, в том числе к тяжелым металлам и радионуклидам, а также способность к волокно- и пленкообразованию.

Известно около 70 направлений практического использования хитина/хитозана в различных отраслях промышленности и медицине.

Среди ведущих зарубежных компаний, производящих и поставляющих хитин и различные его производные, выделяются Япония и США. В последние годы наращивают производство полимеров Китай, Корея, Вьетнам и ряд других стран.

Россия по объемам производства этих биополимеров существенно отстает от перечисленных стран, хотя интерес к ним постоянно возрастает.

Свидетельством этому являются проведенные у нас в стране семь всесоюзных и международных конференций.

Вместе с тем отечественной наукой, и в частности ВНИРО, накоплен значительный потенциал по химии полимеров, технологии их получения, модификации и использования в различных отраслях промышленности и медицине.

К наиболее перспективным направлениям практического использования хитина и хитозана в настоящее время относятся:

- пищевая промышленность
- медицина
- косметика
- сельское хозяйство
- биотехнология.

Широкое применение хитозана в производстве пищевых продуктов прежде всего связано с его биологической активностью и отсутствием токсичности.

ВНИРО впервые в России разработаны, согласованы с Госсанэпиднадзором РФ и утверждены ТУ 15-16-36-94 (в настоящее время заменены на ТУ 9289-067-00472124-03) на “Хитозан пищевой”, рекомендованный в качестве технологической (загустители, структурообразователи) и лечебно-профилактической добавки.

Потенциально самым крупным и дорогостоящим рынком сбыта хитина и хитозана является здравоохранение. Благодаря отсутствию токсичности, высокой загущающей способности, антикоагулирующей и антитромбогенной активности эти биополимеры находят широкое применение в хирургии.

Хитозан эффективно действует при лечении язвенной болезни желудка, а также применяется в качестве антисклеротического и антиартрозного препарата. При этом в России единственным препаратом, имеющим фармстатью, является Д-глюкозамин-хлоргидрат, используемый в качестве антиартрозного средства.

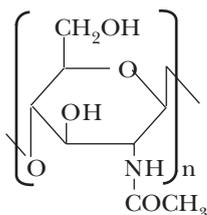
Хитин и его производные применяются в косметике в качестве увлажнителей, эмульгаторов, антистатиков и смягчающих средств при производстве шампуней, кремов, жидкой пудры, лаков, зубных паст.

В последние годы значительно возрос интерес к использованию хитина и ряда его производных в качестве флокулянтов для концентрирования материалов органической, неорганической и биологической природы.

Помимо белка, хитин и хитозан активно сорбируют тяжелые металлы, пестициды. Радиационная устойчивость этих биополимеров позволяет применять их для извлечения отходов ядерного топлива.

Структура и свойства хитина и хитозана

Хитин представляет собой линейный аминополисахарид, состоящий из N-ацетил-2-амино-2-дезоксид-Д-глюкозопиранозных звеньев:



Наряду с N-ацетилглюкозамин в составе молекулы хитина в небольших количествах присутствует D-глюкозамин.

В силу своей природы хитин входит в соединение с белками, липидами, каротиноидами и минеральными веществами.

Содержание хитина в панцире колеблется в значительных пределах и зависит от вида и периода развития организма животного. Так содержание хитина в панцире краба составляет 0,5–1,0%, креветки – 1,0–3,4%, крылья – 0,7–1,0% от массы тела.

Биосинтез хитина изучен недостаточно. Имеется мнение, что для образования хитина в животных объектах необходимы образование мономера N-ацетилглюкозамина и наличие хитинсинтетазы для полимеризации этого мономера [Плиско и др., 1983].

Огромное количество хитина, вырабатываемое живыми организмами, не накапливается в природе благодаря его способности биodeградировать с участием хитинолитических ферментов.

Особым образом изменяется хитин под действием ферментов в организме ракообразных. В процессе линьки хитин панциря и подпанцирная пленка подвергаются значительному разрушению и последующему восстановлению. Участие в этом процессе специфических ферментов способствует протеканию синтеза и деградации хитина с исключительно большой скоростью.

Хитинолитические ферменты имеют неодинаковый уровень активности в зависимости от физиологического состояния ракообразных.

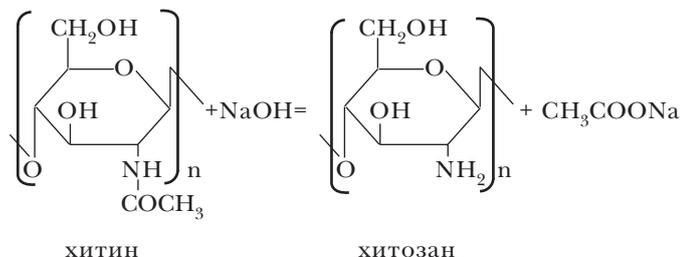
Содержание продуктов гидролиза хитина в мясе крабов в предлиночном состоянии увеличивается на 40–50% по отношению к их количеству в межлиночный период.

Наряду с хитином в природе, хотя и очень редко, встречается другой линейный гомополисахарид – хитозан, образующий часть клеточных стенок некоторых видов плесней. В то же время хитозан легко синтезируется путем дезацетилирования хитина и относится к его производным.

По химическому строению хитозан представляет собой полисахарид с неразветвленной цепью β-1-4-соединенных 2-амино-2-дезоксид-глюкозных остатков.

Строение основной цепи хитозана близко строению цепи карбоксиметилцеллюлозы [Alton et al., 1977].

В основе получения хитозана лежит реакция отщепления от структурной единицы хитина N-ацетил-D-глюкозамина ацетильной группировки, или реакция дезацетилирования:



Хитозан нерастворим в воде, слабых и концентрированных растворах щелочей, органических растворителях. Растворяется хитозан в минеральных и органических кислотах, он весьма устойчив, не подвергается гниению, при нагревании разрушается.

Хитозан, как и хитин, устойчив к γ-излучению и радиации.

Удаление ацетильных групп при дезацетилировании способствует растворению хитозана даже в разбавленных органических кислотах, при этом хитозан растворяется достаточно быстро, образуя прозрачные, гомогенные и вязкие растворы. Вязкость растворов хитозана является одним из важнейших его свойств и зависит от ряда факторов [Madhavan, 1974]. Так вязкость растворов хитозана, как и всех высокомолекулярных полимеров, увеличивается с уменьшением температуры дезацетилирования, а также зависит от вида объекта, условий проведения деминерализации, в частности от концентрации соляной кислоты и температуры процесса.

Способы получения хитина

Панцирь ракообразных построен из трех основных элементов: хитина, играющего роль арматуры, белка и минеральной части, придающей панцирю необходимую прочность.

Макроэлементный состав минеральной части панциря ракообразных представлен кальцием, магнием, фосфором, натрием, железом, цинком, хромом. В числе микроэлементов обнаружены свинец, кадмий, никель, кобальт, медь, калий, марганец, титан, ванадий, алюминий, кремний.

Содержание липидов в панцире колеблется от 9,0 до 10,8%, содержание азотистых веществ – 7,8%.

Хитин, являясь нерастворимым полимером, не поддается выделению из панциря напрямую. Для его получения необходимо последовательно отделить белковую

и минеральную составляющие панциря, т.е. перевести их в растворимое состояние и удалить.

Существует достаточно много методов получения хитина, которые можно разделить на две основные группы:

- получение хитина на основе химической обработки (кислотами, щелочами, комплексонами и др.);
- получение хитина с помощью ферментной обработки.

Большинство методов, в том числе используемых в нашей стране, основаны на двухстадийной очистке хитина от белка и минеральных веществ — депротеинировании и деминерализации. Некоторые методы предусматривают также отделение липидов и пигментов.

ВНИРО в своих исследованиях в качестве сырья использовал панцири криля, краба, креветки и гаммаруса.

Упрощенные схемы выделения хитина из различных видов сырья представлены на рис. 1.

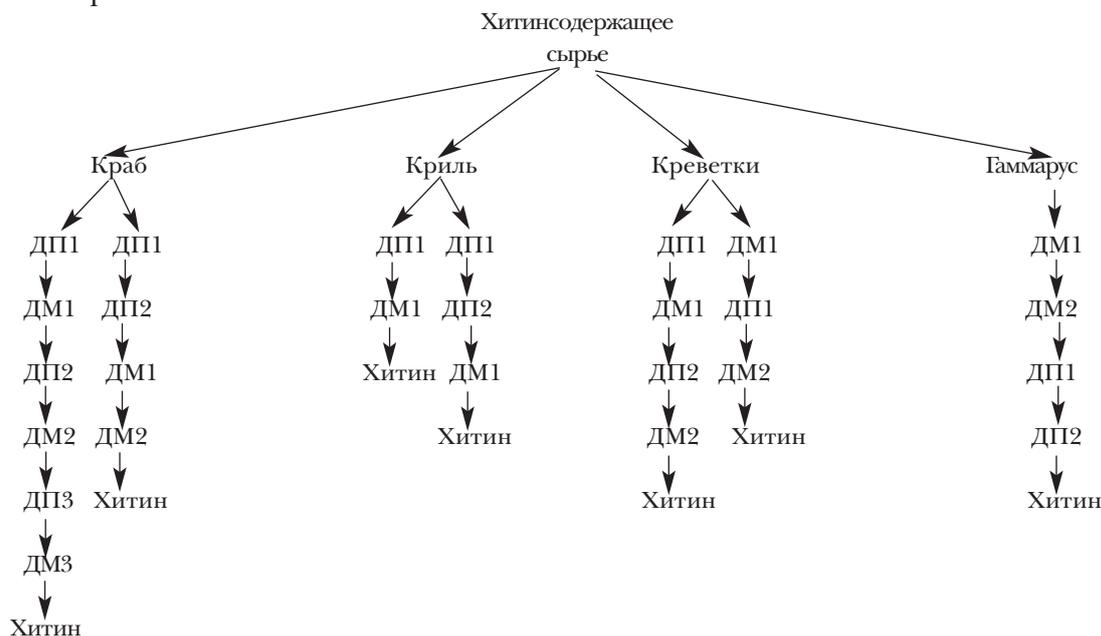


Рис. 1. Принципиальные схемы получения хитина из различных видов сырья:
 ДП1, ДП2 — 1-я и 2-я стадии депротеинирования соответственно;
 ДМ1, ДМ2 — 1-я и 2-я стадии деминерализации соответственно

В зависимости от вида и свойств сырья, требуемого качества хитина количество операций ДП и ДМ и их последовательность могут быть различными. Приведенная схема не исчерпывает всего разнообразия используемых вариантов.

Однократная обработка щелочью и кислотой применима для мягкого, тонкого панциря (криля). Двукратная обработка щелочью и кислотой необходима в случае получения хитина с минимальным содержанием белка и минеральных веществ.

В отдельных случаях (для панциря краба) предпочтительной является трехкратная обработка панциря щелочью и кислотой, гарантирующая получение хитина, полностью лишённого остатков белка и без примесей золы.

Порядок чередования операций ДМ и ДП существенно влияет на свойства хитина и в последующем хитозана.

Параметры процессов депротеинирования и деминерализации весьма разнообразны: концентрация раствора гидроокиси натрия колеблется от 1,5 до 10,0%, температура — от 70 до 105 °С, продолжительность процесса от 0,5 до 2 ч и более; концентрация раствора соляной кислоты — 0,5–4,0%; процесс деминерализации осуществляют преимущественно при комнатной температуре в течение 0,5–1,5 ч.

Обработка исходного материала в агрессивных средах требует специального, стойкого к коррозии оборудования, создания специализированных участков хра-

нения и приготовления растворов кислот и щелочей. Кроме того, белок, выделенный из щелочных и кислотных гидролизатов, содержит значительное количество соли, что ограничивает область его применения, при этом снижается питательная ценность белка.

Способы получения хитина на основе применения биотехнологических процессов позволяют достичь более мягких условий обработки панцирьсодержащего сырья. Становится возможным совмещение некоторых операций технологического процесса, снижается агрессивность реакционной среды, и, следовательно, уменьшаются затраты на оборудование. Получаемые при этом белковые продукты практически не содержат хлорида натрия, присутствие которого неизбежно с применением кислотно-щелочных методов.

Наиболее простым из этой группы способов получения хитина является использование активного ферментного комплекса самого ракообразного.

ВНИРО были проведены исследования автопротеолиза криля в условиях промысла. Процесс осуществляли в реакторе при постоянном перемешивании измельченного криля при температуре 50 °С. Степень перехода белка в жидкую фазу при длительности процесса 5 ч составляет 68%. Увеличение продолжительности процесса до 7 ч увеличивает содержание жидкой фазы до 79%.

Вместе с тем данный способ не обеспечивает полного удаления белка из хитина, и требуется дополнительная операция по его депротеинированию. Кроме того, имеются сведения о присутствии в ферментном комплексе криля активных хитиназ, воздействие которых на хитин обуславливает снижение его молекулярной массы [Выговская, Шинова, 1975; Бобровская и др., 1983].

Известны и другие способы обработки панциря комплексом протеолитических ферментов [Рогожин и др., 1990].

Вместе с тем ферментативные способы получения хитина обладают одним общим недостатком: неполным удалением белкового компонента панциря, что может отрицательно сказаться как на качестве самого хитина, так и на характеристиках получаемого из него хитозана [Bongh, Solter, 1978].

Способы получения хитозана

Как указывалось выше, хитозан, или дезацетилированный хитин, является наиболее распространенной модификацией хитина.

Хитозан – это высокомолекулярный полимер глюкозамина, растворимый в разбавленных органических и неорганических кислотах. В отличие от практически нерастворимого хитина, хитозан растворяется в кислых растворах, что позволяет применять его в различных отраслях промышленности, сельском хозяйстве и медицине.

В основе получения хитозана лежит реакция отщепления от структурной единицы хитина N-ацетил-D-глюкозамина ацетильной группировки или реакция деацетилирования (ДА).

Реакция ДА сопровождается разрывом гликозидных связей полимера, и проводят ее с помощью концентрированных щелочей при повышенных температурах.

Наиболее распространено ДА хитина растворами гидроокиси натрия 50%-ной концентрации.

Применение растворов щелочей высокой концентрации при высоких температурах обуславливает необходимость использования оборудования, изготовленного из хром-никелевых сплавов или из легированных жаропрочных марок сталей.

Процесс щелочного ДА проводят при температурах выше 100 °С, что связано с высокой устойчивостью хитина к дезацетилированию и объясняется наличием водородной связи между карбонильной группой и азотом амидной группы смежных цепочек хитина в мицелярной структуре.

При этом высокие концентрации гидроокиси натрия, температура и длительность процесса приводят к деструкции полимера, снижению его молекулярной массы и вязкостных характеристик.

Снижения степени деструкции хитозана в процессе его получения возможно достичь путем увеличения степени измельчения хитина, облегчающего доступ

дезацетилирующего агента внутрь структуры, удаления кислорода из сферы реакции, оптимального соотношения хитин:раствор щелочи и наличия перемешивающего устройства [Пенистон, Джонсон, 1980; Mima et al., 1982].

Определенную сложность в процессе получения хитозана представляют регенерация или утилизация сточных вод в виде щелочных растворов высокой концентрации, поскольку слив такого реагента в систему канализации напрямую недопустим.

Представляется необходимым осуществлять нейтрализацию щелочных стоков, осаждение белковых взвесей и их отделение для последующего использования в качестве кормовой добавки в животноводстве и птицеводстве.

Все вышеперечисленные способы ДА хитина связаны с проблемами использования концентрированных растворов щелочи, высоких температур и утилизации сточных вод, поэтому необходима разработка нового способа ДА, лишенного этих недостатков.

Разработанный сотрудниками ВНИРО “холодный” способ ДА хитина осуществляется при комнатной температуре не ниже 20–22 °С с использованием реакторов из пищевой нержавеющей стали или полимерных материалов. Концентрация раствора гидроксида натрия снижается до 35–40% [Быкова и др., 1999].

С этой целью в предварительно промытый и высушенный реактор, снабженный мешалкой, заливают требуемое по расчету количество дистиллированной воды и мерником через загрузочный люк засыпают сухую гидроокись натрия при непрерывном перемешивании раствора до полного ее растворения. Образовавшийся раствор гидроксида натрия требуемой концентрации охлаждают до комнатной температуры.

В приготовленный раствор порциями загружают предварительно измельченный хитин при соотношении хитин:раствор гидроксида натрия 1:10–1:15. Образующуюся суспензию выдерживают при комнатной температуре и периодическом перемешивании в течение 7–25 сут. в зависимости от исходного сырья и от требований потребителей к качеству хитозана.

По истечении указанного времени реакционную смесь разделяют на нутч-фильтре, отделенный щелочной раствор после фильтрации и соответствующего подкрепления направляют на повторное использование, а выделенный хитозан — на промывку. Промывают хитозан 3–5 раз дистиллированной водой при соотношении 1:10, до нейтрального значения рН промывных вод.

С целью снижения расхода дистиллированной воды промывные воды после последних двух промывок следует собирать и использовать на первых стадиях промывки.

Влияние продолжительности процесса ДА на изменение качественных характеристик хитозана из краба и гаммаруса представлено на рис. 2 и 3.

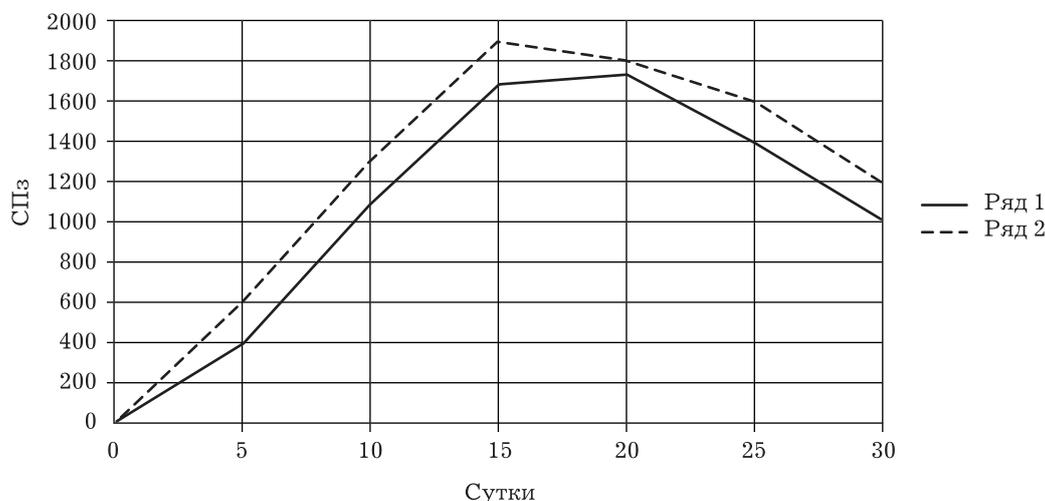


Рис. 2. Зависимость вязкости хитина от времени дезацетилирования: ряд 1 — краб; ряд 2 — гаммарус

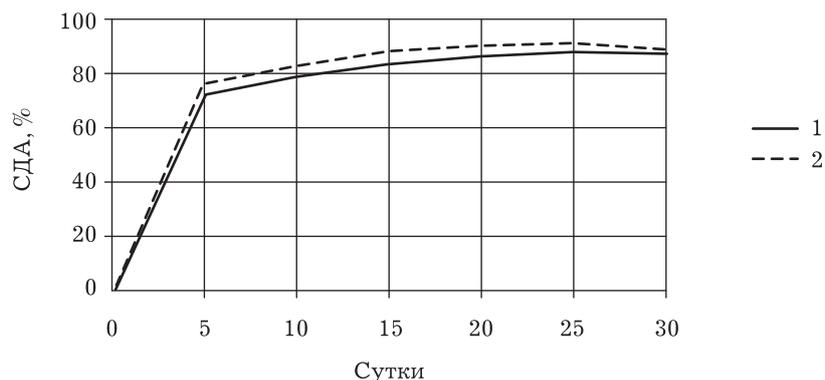


Рис. 3. Зависимость СДА от времени дезацетилирования:
1 – краб; 2 – гаммарус

Приведенные данные свидетельствуют о том, что мягкие условия ДА обеспечивают высокие уровни вязкостных характеристик полимеров и СДА, при этом максимальное значение вязкости приходится на 15–20-е сутки, а СДА — на 15–25-е сутки выдержки хитина в растворе гидроокиси натрия.

Выявленные закономерности изменения свойств полимеров, полученных из краба и гаммаруса, аналогичны. Вместе с тем, численные значения вязкости и СДА у хитозана из гаммаруса несколько выше, чем у хитозана из краба.

Одновременно отмечено, что в интервале от 15 до 20 сут. процесса дезацетилирования увеличивается молекулярная масса хитозана, достигая 800–920 тыс. углеродных единиц.

Разработанный способ получения хитозана предполагает использование полимера в различных отраслях промышленности, в том числе пищевой, парфюмерно-косметической, сельском хозяйстве и др.

В соответствии с требованиями потребителей и ТУ 9289-092-00472124-99 по качественным показателям предусмотрены три вида хитозана, характеристики и нормы которых находятся в пределах, указанных в таблице.

Качественные показатели различных видов хитозана

Показатели	Нормы		
	А	В	С
Массовая доля воды, %, не более	10,0	10,0	10,0
Массовая доля минеральных веществ, %, не более	0,7	1,5	2,0
рН, не более	7,5	7,5	7,5
СДА, %, не менее	85,0	85,0	85,0
Массовая доля нерастворимых веществ, %, не более	0,2	0,5	1,0
Кинематическая вязкость, сСт, не менее	250,0	150,0	100,0

Примечание. А – для пищевых целей; В – для косметики; С – для сельского хозяйства.

В итоге проведенного исследования выявлено преимущество “холодного” способа ДА, обеспечивающего снижение деструкции хитозана, повышение его молекулярной массы, вязкости, снижение затрат электроэнергии и стоимости используемого оборудования. Кроме того, процесс “холодного” ДА является регулируемым, его можно прерывать на определенных этапах в соответствии с требованиями потребителей к качественным характеристикам хитозана.

Вместе с тем длительность процесса ДА создает определенные трудности в его осуществлении. С целью сокращения времени проведения реакции и получения полимера с высокой степенью ДА и высокой молекулярной массой были проведены исследования по модификации “холодного” способа ДА на хитине, полученном из панциря камчатского краба, содержащего 5% влаги, 6,2% азотистых веществ, 0,16% минеральных веществ.

Из литературных данных известно, что промывание промежуточного продукта водой в процессе ДА способствует получению хитозана с высокой степенью ДА без разрушения молекулярной цепочки [Ежова, 2003]. Исходя из этого ДА хитина проводили в два этапа. На первом этапе хитин обрабатывали 40%-ным раствором гидроокиси натрия при 50–60 °С в течение 2–3 ч, после чего его промывали дистиллированной водой. При этом происходило набухание сухого хитина, что облегчало доступ гидроокиси натрия к ацетильным группам, а также частичное его дезацетилирование.

Второй этап ДА осуществляли “холодным” способом при температуре окружающей среды (17–20 °С) с использованием отработанного, предварительно подкрепленного раствора гидроокиси натрия.

Параллельно из этой же партии хитина получали хитозан традиционным и ранее разработанным “холодным” способами.

Основным преимуществом предлагаемого модифицированного способа ДА является существенное снижение времени проведения реакции ДА (менее 12 сут.) в сравнении с “холодным” способом при сохранении высокого значения СДА (рис. 4).

Характеристика хитозана, полученного разными способами, приведена на рис. 5.

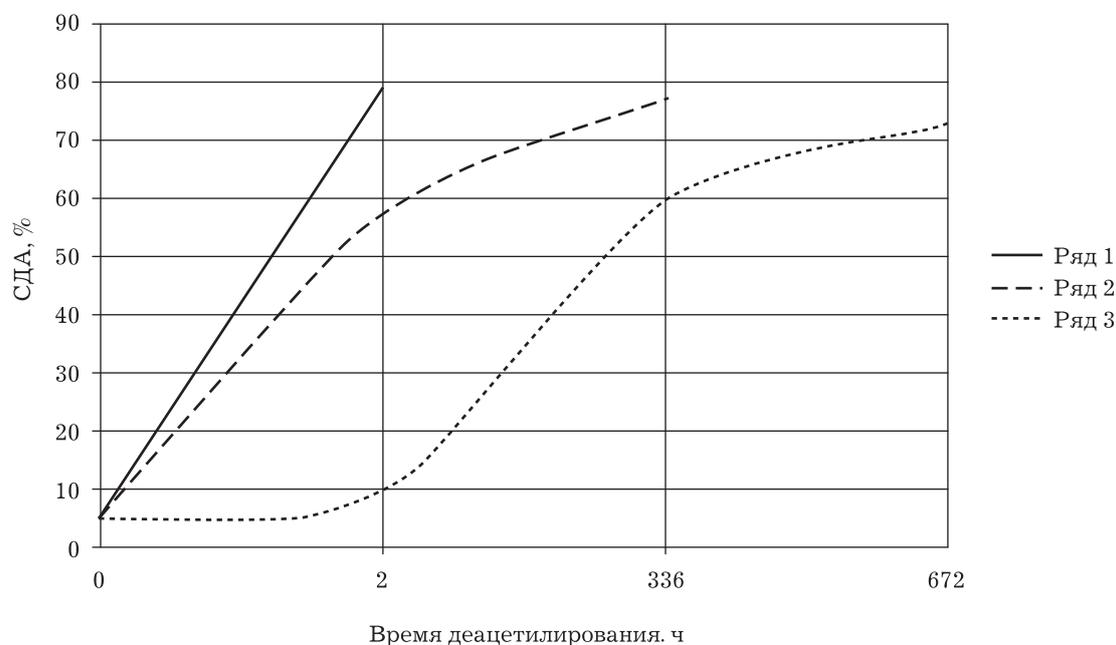


Рис. 4. Зависимость СДА от способа деацетилирования: ряд 1 – традиционное ДА; ряд 2 – модифицированный способ ДА; ряд 3 – “холодное” ДА

В итоге проведенных исследований выявлено, что качественные характеристики хитозанов, полученных “холодным” и модифицированным “холодным” способами, выгодно отличаются от хитозана, выработанного традиционным способом, более высокими молекулярной массой, вязкостью, степенью дезацетилирования. Показана возможность прерывания процесса ДА на любой стадии в зависимости от требований потребителей к качеству полимера.

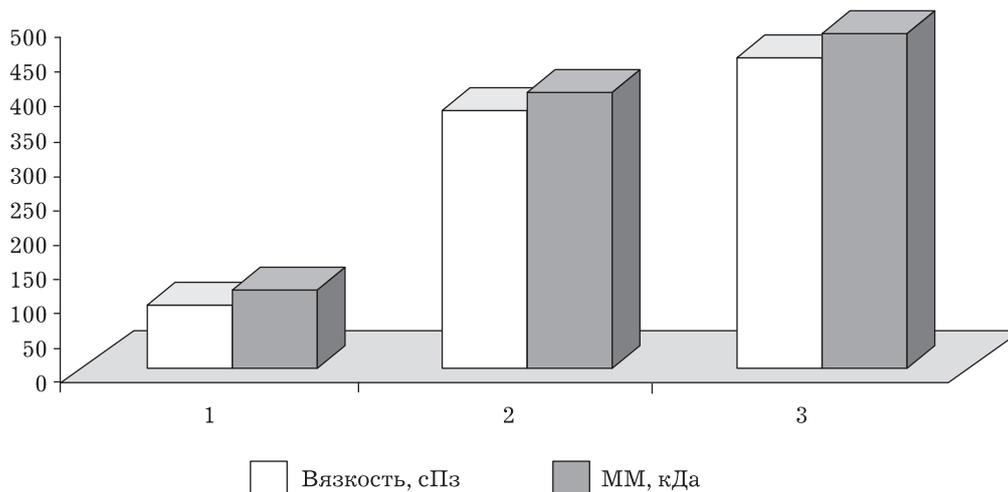


Рис. 5. Характеристики хитозана, полученного разными способами: ряд 1 – традиционное деацетилирование; ряд 2 – модифицированный способ ДА; ряд 3 – “холодное” деацетилирование

Литература

- Бобровская Н.Д., Кардашев А.В., Вайтман Г.А.** 1983. Исследование активности протеолитических и липолитических ферментов криля // Тезисы докладов Первой Всесоюзной научно-технической конференции по производству и использованию хитина и хитозана из панциря криля и других ракообразных. – Владивосток: Дальрыбвтуз. – С. 16–20.
- Быкова В.М., Кривошеина Л.И., Глазунов О.И. и др.** 1999. Влияние режимов деацетилирования из различных видов панцирьсодержащего сырья на качество хитозана // Материалы Пятой Международной конференции “Новые перспективы в исследовании хитина и хитозана”. – М.: Изд-во ВНИРО. – С. 215–217.
- Выговская Г.П., Шнинова А.Г.** 1975. Некоторые характеристики хитинолитических ферментов криля // Материалы IV научно-технической конференции Дальрыбвтуза. – Владивосток. – С. 89–90.
- Ежова Е.А.** 2003. Модификация “холодного” способа деацетилирования хитина // Материалы Седьмой Международной конференции “Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана”. – М.: Изд-во ВНИРО. – С. 17–19.
- Худьга Л. А., Плиско Е.А., Данилов С.Н.** 1971. Получение хитозана и изучение его фракционного состава // ЖОХ. – Т. 41. – С. 2555–2558.
- Пенистон К.П., Джонсон Э.Л.** 1980. Способ получения хитозана // Пат США, № 4195175.
- Плиско Е.А., Худьга Л.А., Данилов С.Н.** 1983. Хитин и его химические превращения // Успехи химии. XVI. – Вып. 8. – С. 1470–1487.
- Рогожин С.В., Вайнерман Е.С., Гамзада А.И., Быков В.П. и др.** 1990. Способ переработки панцирьсодержащих отходов ракообразных // А.с. СССР № 1587678.
- Alton G.G., Fox J.R., Kong N.** 1977. Critical evaluations of the potential sources of chitin and chitosan // First international conference chitin/chitosan. Abstr. Boston. – P. 8.
- Bongh W.A., Solter W.L.** 1978. Perkins B.E. Influence of manufacturing variables on chitosan products. Chemical compositions, viscosity and molecular weight distribution of chitosan products // Biotechnology and Bioengineering. – V. XX. – P. 1931–1943.
- Kudall K.M., Kenchination N.** 1973. The chitin system // Boil. Rev. 49. – N 4. – P. 597–636.
- Madhavan P., Ramachandran Nair K.G.** 1974. Fishery Technol. – V. 11. – P. 50–53.
- Mima S., Miya M., Iwamoto R. et al.** 1982. It chitin and chitosan. Ed. S. Hirano, S. Tokura. The Japanese Society of Chitin and Chitosan. – P. 21–25.

УДК 664.951:658.562.012.7

*С.Г. Кириченко, Л.Д. Курлапова, Н.Н. Хромых, Т.Е. Рубцова,
Э.Л. Бакитанский, Т.С. Митешова, А.Б. Волкова,
Н.А. Платонова, Т.И. Катмышкова, В.Ф. Полуяктов, Л.Р. Копыленко*

ЭКСПЕРТИЗА ПРОДУКТОВ ИЗ ГИДРОБИОНТОВ

Продукцию из гидробионтов изготавливают по действующим государственным и отраслевым стандартам и многочисленным техническим условиям (ТУ). Большая часть ТУ разработана в основном в последние годы в связи с изменением видового состава уловов в целях совершенствования и интенсификации технологических процессов производства, улучшения качества, расширения ассортимента и увеличения сроков годности готовой продукции.

Для обеспечения контроля за качеством и безопасностью Испытательный центр пищевой и сельскохозяйственной продукции «ВНИРО-ТЕСТ», начиная с 1993 г, осуществляет экспертизу рыбной продукции из гидробионтов.

Объектами исследований являлась мороженая, копченая, соленая, икорная, вяленая, кулинарная продукция, пресервы и консервы.

Продукцию из гидробионтов анализировали в соответствии с требованиями ГОСТов или ТУ по органолептическим и физико-химическим показателям и СанПиН 2.3.2.1078-91 «Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов» по показателям безопасности. К последним относятся токсичные элементы, хлорорганические пестициды, полихлорированные бифенилы, гистамин, нитрозамины, 3,4-бенз(а)пирен, радионуклиды, микробиологические показатели (общая обсемененность, бактерии группы кишечных палочек, сульфитредуцирующие клостридии, сальмонеллы, плесени, дрожжи) и зараженность паразитами.

Определение содержания указанных соединений проводили по существующим в отрасли ГОСТам или методическим рекомендациям, утвержденным органами и учреждениями Госсанэпиднадзора РФ. В работе использовали современные методы исследований: высокоэффективную газо-жидкостную и тонкослойную хроматографию, атомно-абсорбционную и УФ-спектрометрию, хромато-масс-спектрометрию.

На экспертизу в ИЦ «ВНИРО-ТЕСТ» чаще всего поступает продукция с рыбоперерабатывающих предприятий, которые сертифицирует ОС «ВНИРО – Сертификат».

Результаты испытаний в большинстве случаев подтверждают хорошее качество продукции и соответствие ее требованиям СанПиН и нормативной документации.

При испытаниях периодически забраковывалась рыба холодного и горячего копчения, не соответствующая требованиям СанПиН по микробиологическим показателям.

В пресервах неоднократно отмечалось превышение максимально допустимого уровня консерванта – бензойнокислого натрия. Следует также отметить, что пресервы отличались невысоким качеством по органолептическим показателям.

По заявкам журнала “Спрос”, газеты “Комсомольская правда”, телевизионных программ “Экспертиза РТР”, “Впрок” Телекомпании НТВ, контролирующих организаций систематически проверяли безопасность и качество продукции из гидробионтов, закупаемой в торговой сети Москвы и Московской области. Такая проверка дает возможность объективно оценить качество рыбной продукции.

Ниже приведены обобщенные результаты экспертизы продукции из гидробионтов, приобретенной в торговой сети в течение последних двух лет.

Все образцы консервов по микробиологическим показателям соответствовали требованиям промышленной стерильности.

“Консервы рыбные натуральные” из лососевых рыб восемнадцати заводов-изготовителей получили следующие оценки: шесть образцов соответствовали требованиям НД, три образца оценены на 3 балла, девять образцов забракованы по органолептическим показателям – несвойственным для данного продукта запаху и привкусу, кроме того, выявлена фальсификация этого вида консервов – вместо указанного вида рыбы, заявленного на этикетке, обнаружена ставрида или сельдь.

Среди консервов “Печень трески натуральная” три образца оценены на 4 балла, четыре образца не соответствовали требованиям нормативной документации по органолептическим показателям: несвойственным для данной продукции запаху, цвету, консистенции, кислотности и получили оценки 2 и 3 балла.

Из консервов “Кальмар натуральный” (страны изготовители – Россия, Литва) один образец получил высшую оценку – 5 баллов, три образца – удовлетворительную, а четыре образца признаны непригодными в пищу.

Консервы “Сайра натуральная”, “Горбуша натуральная”, “Фрикадельки из океанических рыб с овощным гарниром”, “Килька черноморская неразделанная обжаренная в томатном соусе” по органолептическим показателям оценены на 3 балла и ниже.

Консервы “Сардины натуральные” и “Сайра натуральная с добавлением масла” соответствовали требованиям ГОСТ по органолептическим показателям.

Из консервов “Шпроты в масле” один образец не соответствовал требованиям нормативной документации, а четыре образца по органолептическим показателям оценены на 2,5 и 3 балла.

Два из десяти образцов консервов “Салат из морской капусты” не соответствовали требованиям нормативной документации по органолептическим показателям, у восьми образцов информация на этикетке не соответствовала требованиям нормативной документации.

Среди образцов крабовых палочек двенадцати различных фирм-изготовителей (Россия, АО ПКП “Меридиан”, Дания, Германия, Китай, Литва, Индия) два образца по органолептическим показателям оценены на 5 баллов, один – на 4 балла (“Сальмон”, Китай), восемь образцов получили оценку 3 балла, один образец по микробиологическим показателям был признан непригодным для использования в пищу (“Сурими”, Китай).

Образцы мороженой рыбы, заявленные на этикетке как “семга”, оказались кетой, а куски “палтуса” – сомом.

В 187-ми железных банках, представленных в качестве образцов из одной партии икры лососевых рыб, находилась смесь искусственной (от 30 до 50%) и натуральной икры; по микробиологическим показателям образцы не соответствовали требованиям СанПиН и представляли опасность для здоровья.

Настораживают результаты экспертизы икры лососевых и осетровых рыб. Так, в 2003 г. свыше 50% лососевой икры (в основном в полимерной таре), поступившей на экспертизу через два месяца после ее приготовления, не соответствовало

требованиям НД по органолептическим и микробиологическим показателям (превышению общей обсемененности, плесени и дрожжей, наличию кишечной палочки).

Результаты экспертизы контрольных закупок икры осетровых свидетельствуют о том, что практически вся икра не соответствует требованиям СанПиН 2.3.2.1078-01 по микробиологическим показателям, требованиям ГОСТ 7442-2002 “Икра зернистая осетровых рыб”, ГОСТ 6052-79 “Икра зернистая осетровых рыб пастеризованная” и ГОСТ 11771-93 “Консервы и пресервы из рыбы и морепродуктов. Упаковка и маркировка” по маркировке, при этом отмечается нарушение технологии обработки икры.

Многочисленные результаты экспертизы свидетельствуют также о том, что из продукции, сертифицированной по заявкам “ВНИРО – Сертификат”, не соответствует требованиям нормативной документации не более 5 %, а из торговой сети – до 60–70 %.

На наш взгляд, высокое качество продукции, выпускаемой предприятиями, которые контролирует ОС “ВНИРО-Сертификат”, связано с проведением систематического инспекционного контроля (один раз в квартал) за состоянием производства.

Большой объем продукции неудовлетворительного качества, поступающей из торговой сети, можно объяснить низким качеством сырья, несоблюдением технологического процесса производства, нарушением температурных режимов при транспортировке и хранении.

УДК 664.951.

Л.Р. Копыленко

ИСТОРИЯ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ СПОСОБОВ КОНСЕРВИРОВАНИЯ ИКРЫ ОСЕТРОВЫХ РЫБ

Икра осетровых рыб по вкусовым и питательным свойствам занимает одно из первых мест среди рыбных продуктов.

Проблема сохранения качества осетровой икры в течение времени, превышающего время ее естественной порчи, возникла в России, когда с начала XIX века осетровая икра нашла спрос в Европе и Америке. Начались исследования по разработке методов консервирования осетровой икры.

Еще задолго до этого для сохранения икры ее солили, что обеспечивало возможность заготовки и перевозки в течение одного-двух месяцев. Но география икорного рынка расширялась, требования к качеству осетровой икры возрастали, необходимы были все новые исследования по увеличению сроков хранения икры при неизменном ее исходном качестве.

В конце XIX века были известны четыре способа обработки икры осетровых рыб, соответственно, четыре вида икорной пищевой продукции: зернистая, паюсная, откидная и ястычная икра. Для повышения стойкости икры при хранении использовали смесь соли с антисептиком — “порошок”. При этом основным требованием к порошку были наименьшая вредность и отсутствие неприятного вкуса продукта. Порошки держались фирмами в строгом секрете и были известны как “шелеховский порошок”, “ганзеновская жидкость”. На самом деле они являлись смесями буры, борной кислоты или уротропина, к которым примешивали нередко еще и бензойнокислый и/или салициловый натрий и другие.

Серьезные исследования по изучению способов консервирования икры осетровых рыб, которые к тому времени благодаря многолетним трудам специалистов-практиков использовались в производстве и уже тогда обеспечили мировую известность русской икре, были начаты в Москве в 1926 г. в Научном институте рыбного хозяйства. Известны работы А.А. Лазаревского [1931, 1932], В.В. Фиофилактова и П.П. Карпова [1937], К.Г. Белинской, П.П. Карпова и О.И. Шапиро [1937], О.Ф. Гакичко [1932], посвященные изучению состава икры осетровых рыб, строения икринки, микрофлоры, процессов посола, причин порчи икры при хранении. К тому времени было известно, что при хранении икры начинают появляться кислый и горьковатый привкусы, или отдельно — “окись” либо горечь. Химический анализ в таких случаях указывал на увеличение кислотности (с 0,12 до 0,5% молочной кислоты) или содержания аммиака (до 20 мг% на 100 г икры). Причиной порчи икры считали размножение микробов, под влиянием жизнедеятельности которых идет разложение белков и жиров. Ястыки, находящиеся в рыбе, не содержат микробов, последние попадают в икру при ее обработке. Тогда как в соленой икре обнаруживали до 50 видов различных бактерий и плесневых грибов, кишечную палочку, красную бактерию, бактерию, окрашенную в зеленый цвет.

Во избежание скисания икры была проверена возможность подщелачивания ее бикарбонатом натрия в концентрации 0,2–0,5 %, а также промывки икры формалином, что в конечном счете не дало положительного результата.

Применение одного уротропина или в сочетании с эфиром пара-оксибензойной кислоты не останавливало окислительную порчу икры. Сорбиновая кислота и сорбат натрия ослабляли зерно, кроме того, спустя 6 месяцев хранения икра приобретала горечь.

Бензойноокислый натрий (0,4–0,6%), сохраняя прочность зерна, придавал икре неприятный вкус, а горечь усиливалась.

Низин способствовал разжижению зернистой икры. Нипагин и нипазоль придавали икре лекарственный запах, а через 4–6 мес. появлялась горечь.

Было установлено, что сохранить качество икры можно только сочетанием таких условий: “отнятием” воды, хранением икры на холоде, плотной укупоркой икры без доступа воздуха, введением антисептика и соблюдением санитарных требований при изготовлении икры.

Когда Россия начала экспортировать осетровую икру во все возрастающих объемах, то оказалось, что страны-потребители предъявляют различающиеся требования к качеству икры, кроме того, разница в расстояниях и времени доставки икры в страны с различной удаленностью потребовали использовать разные технологические способы ее приготовления. Так появилась икра европейского передела (4,5% поваренной соли) и американского передела (6% соли). Устойчивость товарной икры достигалась также хорошей, достаточно герметичной упаковкой, хранением на холоде и внесением антисептика. Еще более стойкой была икра паюсная благодаря удалению из нее значительного количества воды.

Вывоз икры из России с каждым годом увеличивался: с 1904 по 1928 г. объем экспорта осетровой икры вырос с 5,8 до 831 т. Вывезенная из России икра распределялась весьма неравномерно по рынкам Германии, Америки, Австро-Венгрии, Великобритании, Румынии, Финляндии, Швеции, Турции, Китая.

Все более жесткие требования к качеству и срокам хранения пригодной для пищи икры предъявлял как внешний, так и внутренний рынок.

В 1928–1930 гг. с целью увеличения сроков хранения икры осетровых рыб в нашей стране был разработан способ ее консервирования сухим посолом с последующей фракционной (трехкратной) пастеризацией – тиндализацией. С 1947 г. этот способ начал применяться в промышленном производстве икры [Лазаревский, 1932].

В 1948–1949 гг. коллективом Всесоюзного НИИ рыбного хозяйства и океанографии (ВНИРО) под руководством Т.И. Макаровой и при ее непосредственном участии были проведены комплексные микробиологические и физико-химические исследования по уточнению технологического процесса трехкратной пастеризации [Успенская и др., 1951; Макарова, 1952].

По результатам выполненных исследований была разработана, научно обоснована и внедрена в промышленное производство технология однократной пастеризации икры, которая позволяет сохранять качество икры с чистой поваренной солью в течение 8 мес., а с борными препаратами – 12 мес.

Однако пастеризованная икра осетровых рыб отличалась от зернистой несколько пониженными вкусовыми качествами, более темным цветом, уплотненной оболочкой икринки, сухой консистенцией.

Для консервирования икры осетровых рыб с 80-х годов XX века широко использовали борные препараты, несмотря на их вред для организма человека. Консервирующее действие борной кислоты и боратов основано на нарушении метаболизма и интенсивном блокировании декарбоксилирования аминокислот в микроорганизмах.

Экспертный комитет ФАО ВОЗ по пищевым добавкам в 1962 г. и Комиссия “Кодекс алиментарий” в 1973 г. посчитали, что применение борных препаратов для консервирования пищевых продуктов является небезопасным для здоровья в связи с их токсичными свойствами.

С целью улучшения консистенции пастеризованной икры в 1966–1976 гг. в КаспНИРХе были проведены исследования по изучению возможности использования низина для консервирования икры осетровых рыб. Результаты проведенных исследований позволили установить, что внесение при посоле низина в концентрации 0,05% придает пастеризованной икре нежный и приятный вкус, приводит к гибели вегетативной микрофлоры, снижает ее обсемененность, сокращает продолжительность пастеризации икры при 60 °С при этом остаточная микрофлора при температуре хранения от минус 2 до минус 4 °С не развивается в течение 12 мес. [Волкова, Золотокопова, 1970; Ушакова, 1972].

Поиск антисептика, безвредного для здоровья и вместе с тем обладающего консервирующим эффектом, сравнимым с эффектом борных препаратов, продолжался, поскольку осетровая икра зернистого передела имела неоспоримые вкусовые преимущества перед икрой пастеризованной. Тем не менее вопросы продления сроков хранения этой превосходной икры долго оставались нерешенными.

Петровой [1932] на основании результатов микробиологических исследований было высказано предположение, что набор консервантов необходимо осуществлять с учетом автолитических превращений и жизнедеятельности микрофлоры.

В работах З.Е. Ермольевой, выполненных в 1932 г. и посвященных применению лизоцима для консервирования зернистой икры осетровых рыб, было показано, что даже применение сильного антисептика не обеспечит сохранение качества икры в течение продолжительного времени [Ермольева, Буяновская, 1932].

Применение сильного антисептика – протаминов из молок осетра, не способствовало сохранению качества икры в течение продолжительного времени [Лбова, Иванов, 1959].

Важным результатом этих исследований было доказательство преобладания автолитических процессов над микробными. Это должно было послужить основанием для выбора направлений исследований по поиску эффективного консерванта, однако работающие ученые и практики не могли выйти за рамки эмпирических поисков.

В 1960-е годы перед КаспНИРХом была поставлена задача найти новые консерванты для зернистой икры осетровых рыб. Коллективом авторов М.В. Калантаровой, В.Н. Головченко, З.П. Волгушевой, Е.П. Череминой [1968, 1976] были испытаны в различных дозировках и сочетаниях следующие препараты: бензойная, муравьиная, салициловая, аскорбиновая, сорбиновая кислоты и их натриевые соли, этиловый эфир параоксибензойной кислоты (нипагин) и его натриевая соль, пропиловый эфир и его натриевая соль (нипазол), уротропин, водные растворы формальдегида, биомидин, бутилоксанизол, бутилокситолуол, пропилогаллат. Из вкусовых веществ применяли глутаминовую кислоту и ее натриевую соль.

На основании полученных результатов для использования в промышленности был принят способ обработки икры перед посолом 0,2%-ным раствором формальдегида. Этот способ был узаконен утвержденным Минрыбхозом СССР (13.01.69) и согласованным с Минздравом СССР дополнением к технологической инструкции по посолу икры. Промышленными предприятиями Каспийского бассейна было выработано несколько партий икры по новой инструкции. Однако значительное уплотнение оболочки зерна и в связи с этим сверхнормативные потери икры-сырца, а также проблемы экологического характера требовали проведения дополнительных исследований. В связи с этим начались испытания, направленные на “смягчение” консистенции икры и уменьшение потерь путем применения фосфатов: натрия фосфорнокислого однозамещенного, гексаметафосфата натрия, триполифосфата натрия. Лучшие результаты были получены при использовании смеси уротропина и триполифосфата натрия, которая сохраняла в икре приятный вкус, придавала сухорассыпчатую консистенцию, сдерживала окислительные и гидролитические процессы липидов и сохраняла качество икры белуги шесть месяцев, а осетра и севрюги – четыре месяца. Предложенная и запатентованная смесь уротропина с триполифосфатом натрия не была внедрена в рыбной отрасли [Калантарова и др., 1976] в основном из-за отсутствия возможности контроля содержания вносимого триполифосфата.

В 1970-е годы вновь была предпринята попытка улучшить качество пастеризованной икры. С этой целью во ВНИРО под руководством В.М. Быковой был выполнен комплекс исследований по замене водной пастеризации (контроль) икры методом “сухой” пастеризации с применением энергии сверхвысоких частот. Разработанный рациональный режим пастеризации с использованием СВЧ-энергии позволил обеспечить качество икры осетровых рыб и микробиальную безопасность ее в течение 12 мес. хранения. Икра с “чистой” солью, пастеризованная новым способом, превосходила икру, пастеризованную традиционным способом, в течение десяти месяцев хранения. В контрольных образцах через восемь месяцев хранения при температуре от минус 2 до минус 4 °С появлялась кислинка во вкусе, в то время как в икре, пастеризованной СВЧ-энергией, — через 12 мес. Исходя из характера накопления продуктов распада белков и липидов, а также неактивного состояния остаточной микрофлоры, авторы предположили, что изменение свойств икры происходит под воздействием ферментных систем.

Все последующие годы проводились испытания консервантов, применяемых в смежных отраслях пищевой промышленности. А в рыбной отрасли, как ни удивительно, при поиске консерванта для икры не учитывались автолитические изменения в икре, не исследовался с учетом этого механизм действия используемых препаратов, не проводилось глубокого теоретического обоснования протекающих процессов в икре осетровых рыб при ее хранении.

В 1975 г. Е.Б. Остяковой была поставлена цель комплексного исследования икры, включающего изучение автолитических процессов в икре свежей, исследование биохимических процессов при посоле и хранении в зернистой икре, поиск объективных показателей, характеризующих качество свежей и зернистой икры, обоснование выбора консерванта [Остякова, 1975].

Для достижения поставленной цели был решен ряд задач, в частности, изучена интенсивность распада липидов икры под воздействием некоторых консервантов (глюкозооксидазы, каталазы в сочетании с сорбиновой кислотой, бикарбоната натрия), которые, однако, не привели к положительным практическим результатам.

Подтверждено, что автолиз икры сопровождается снижением pH: это обусловлено нарастанием кислотнорастворимого фосфора, особенно ортофосфорной кислоты, и накоплением продуктов распада гликогена, что определяет кислый привкус икры. Установлено, что борные препараты полностью не приостанавливают окислительную порчу липидов. “Положительное влияние” борных препаратов на качество икры можно объяснить подщелачиванием икры.

Результатом выполненных и перечисленных выше работ явилась выработка требований к консерванту зернистой икры осетровых рыб: в нем должны сочетаться буферные и антисептические свойства и способность поддерживать pH икры (10%-ной вытяжки) на уровне не ниже 6,04.

В качестве консервантов непригодны кислоты, т.к. подкисление активизирует действие ферментов, и икра теряет структуру. Антиокислители пригодны только в сочетании с другими консервантами, задерживающими автолиз.

В связи с тем, что к 1979 г. не был найден консервант, отвечающий всем требованиям со стороны нежного и скоропортящегося продукта, каким является икра осетровых рыб, в КаспНИРХе были проведены исследования по определению минимально допустимых дозировок борных препаратов и гарантийных сроков хранения икры. В результате было установлено, что посол икры смесью соли и борных препаратов в концентрации 0,7% обеспечивает качество икры осетра и севрюги в течение четырех месяцев, а белуги — шести месяцев.

Из испытанных в КаспНИРХе консервантов приемлемым оказался параформ марки “А” (параформальдегид — продукт полимеризации формальдегида). Посол икры параформом приводил к появлению приятного привкуса слабой кислинки, уплотнению оболочки икринок, снижению активной кислотности икры, замедлению процессов гидролиза липидов и белков и сохранению качества икры белуги в течение семи месяцев, севрюги — шести, осетра — пяти месяцев хранения.

По ряду причин параформ не был внедрен в рыбной отрасли. В частности, в 1982 г. появились публикации о возможном канцерогенном действии формальдегида.

Как видно из представленного материала, с целью сохранения нативных свойств икры осетровых рыб испытывали соединения различного спектра действия: антибиотики, антисептики, антиоксиданты, витамины, регуляторы буферной емкости, дубильные вещества. При этом большинство предлагаемых препаратов и способов защищены авторскими свидетельствами или патентами [Калантарова и др., 1968; Карпенко и др., 1980; Павельева и др., 1985]. Однако ни один из предложенных способов не мог обеспечить требуемое качество икры осетровых рыб. В связи с этим остро встал вопрос о подборе веществ, равноценных или превосходящих по своему консервирующему эффекту борные препараты. Требования о замене борных препаратов выдвинули страны, импортирующие икру из СССР.

В 1978 г. в Минрыбхозе СССР было принято решение “О дальнейшем углублении изучения биохимических и физико-химических процессов, протекающих в икре и вызывающих снижение ее качества в целях поиска консерванта взамен борных препаратов”. Проведение работ по проблеме было поручено ВНИРО, КаспНИРХу, АстрыбВТУЗу и Каспийскому икорно-балычному предприятию (КИБПО), координация возложена на ВНИРО. В АстрыбВТУЗе исследования не были начаты. Работы, проводимые в КаспНИРХе, в основном были направлены на испытание препаратов, в том числе шифрованных, предлагаемых институтами АН СССР, Молдавской ССР и Казахским государственным университетом.

Так, в КаспНИРХе (Л.Г.Павельева, Р.Ф.Ушакова, Л.А.Косвина, А.В. Проничкина) был испытан ряд препаратов растительного происхождения, обладающих антиокислительными и дубильными свойствами: ионол, хроман С (аналог токоферола), мирицетин, рутин, 7-метоксигоссипетин, пентаокси-7-гидрохалкон, гексаокси-7-гидрохалкон, производные флавоноидов (из щавеля конского, стеблей курчачки, верблюжьей колючки, можжевельника, герани, облепихи, винограда, бодана), дубильные вещества (из кермека, кипрея, шиповника, лапчатки), элаговая кислота, экстракт герани, а также такие соединения, как параоксибензоат-1, параоксибензоат-2, никотинамид, параформ с хроманом С, фосфатами. Флавоноиды, рутин и мирицетин оказывали незначительный антиокислительный эффект, а дубильные вещества – незначительное укрепляющее действие на оболочку. Однако испытанные препараты не обеспечивали сохранение качества икры при хранении, а чаще способствовали появлению во вкусе горечи, остроты или посторонних привкусов и запахов, в том числе лекарственных, парфюмерных, плесневелых, сероводородных [Копыленко, Павельева, 1984].

Как уже отмечалось, в работах по изысканию способов консервирования икры осетровых рыб основное внимание уделялось вопросам ее микробной порчи [Куликов, 1952]. В ряде работ прямо или косвенно указывалось на необходимость ингибирования ферментов икры или создание условий, неблагоприятных для их активного действия [Макарова, 1952; Лбова, Иванов, 1959; Остякова, 1975]. В этих работах в основном были представлены данные по накоплению продуктов распада белков и жиров. Однако роль ферментов, участвующих в автолитических процессах икры, не изучалась.

В 1980–1983 гг. во ВНИРО группой сотрудников (Г.А. Вайтман, Л.Д. Курлапова, Г.Н. Головова) под моим руководством и при непосредственном моем участии были проведены работы по изучению физико-химических и биохимических процессов, протекающих в икре при хранении и вызывающих снижение ее качества. Исследованы ферментные системы икры осетровых рыб: протеиназы, липазы, кислые и щелочные фосфатазы и гликогенфосфорилазы, зависимость их активности от вида рыбы, сезона лова, температуры, рН, консервантов, способов консервирования и процесса хранения, определены свойства потенциально эффективных консервантов и проведены работы по их испытанию на модельных экспериментах и в хранении.

Результаты определения активности протеолитических ферментов икры в широком диапазоне рН (1,5–10,0) показали, что наибольшая активность обусловлена

протеиназами, активными в кислой зоне рН с оптимумом действия при 2,0–3,5. При значениях рН, характерных для свежей икры (рН 6,0–6,5), активность ферментов значительно снижается и в щелочной области активность практически отсутствует. Удельная активность протеиназ осетровой икры соответствует 7,8 Е/мг белка.

При кислых значениях рН выявлена значительная устойчивость протеиназ. Для действия протеиназ оптимальным является интервал температур от 42 до 57 °С. При 70 °С сохраняется до 30% активности. В процессе ингибиторного анализа не обнаружено существенного ингибирующего (иодацетамид) или активирующего (дитиотрейтол) влияния реагентов, обычно действующих на цистеиновые протеиназы, а также ингибирующего действия этилендиаминтетраацетата, что свидетельствует об отсутствии заметной активности цистеиновых протеиназ и металлоферментов. Поскольку отсутствуют сериновые протеиназы, мы не отмечали ингибирующего эффекта на икру трипсिनного ингибитора Кунитца и фенилметилсульфонилфторида. На наш взгляд, протеолитическую активность в икре осетровых рыб можно связать с присутствием катепсина Д, обнаруженного другими авторами в икре форели и сига [Копыленко и др, 1984; Немова, 1980].

Исследования различных образцов икры осетровых рыб, выловленных весной и осенью, показали, что активность протеиназ икры колеблется в одинаковых пределах и не зависит от вида рыбы и сезона вылова (табл. 1).

Таблица 1. Активность протеиназ икры осетровых рыб, мкм тирозина/1 г

Вид рыбы	Весна	Осень
Белуга	2,03 : 0,16	2,29 : 0,17
Осетр	2,1 : 0,19	1,92 : 0,21
Севрюга	2,09 : 0,20	1,94 : 0,19

Как следует из полученных данных, протеиназы икры осетровых рыб характеризуются высоким температурным оптимумом и высокой термостабильностью. Этим, по-видимому, и объясняется наличие автолитических процессов в пастеризованной икре при хранении, т.к. режим пастеризации не обеспечивает полной инактивации протеиназ.

Поваренная соль в концентрации 4,3% не оказывает на протеиназы икры ингибирующего действия, последнее, согласно литературным данным, начинает проявляться при концентрации соли 10% и выше [Замыслов, 1943; Равинская, 1960]. Аналогичные результаты получены для икры белуги и севрюги.

Результаты исследований активности липаз в зависимости от рН в диапазоне 5–8,5 показали, что оптимум действия ферментов соответствует рН 7,5 (при использовании в качестве субстрата трескового жира с поливиниловым спиртом и трибутирина с желатином). В икре осетровых рыб обнаружена низкая активность липаз (ед/г): у осетра – 350, у белуги – 325, у севрюги – 300, что может быть обусловлено как незначительным количеством ферментов в икре, так и низкой удельной активностью ферментных белков. Эти данные коррелируются с низкой активностью липаз у рыб [Брокерхорф и Дженсен, 1978]. Четкой зависимости активности липаз от вида осетровых рыб и сезона их лова не выявлено. Отмечена однако сезонная изменчивость – активность липаз в икре осеннего улова ниже: у осетра – 340, у белуги – 260, у севрюги – 200 ед/г [Головкова, Копыленко, 1984].

Оптимальная температура действия липаз икры (для периода реакции 1 час) отмечена в интервале температур 35–50 °С. Эти данные коррелируются с опубликованными ранее и свидетельствующими о том, что максимальной степень расщепления липидов икры под влиянием эстераз бывает при температуре 50 °С [Остякова, 1975]. Согласно результатам проведенных нами исследований, активность липаз в пастеризованной икре уменьшается вдвое, однако оптимум действия их находится за пределами значений рН, свойственных икре. Полученные данные свидетельствуют о том, что поваренная соль в концентрации 4,3%, так

же как и борные препараты в концентрации 0,7%, не оказывает ингибирующего действия на липазы икры; эти данные согласуются с результатами исследований Ю.И. Ранинской [1958]. Основное влияние на автолитические процессы в икре оказывают, по-видимому, не липазы, а протеиназы.

Учитывая способность борных препаратов связывать ферменты фосфорного метаболизма, нами исследовалась активность кислых (рН 4,9–5,5) и щелочных (9,6–10,6) фосфатаз с использованием в качестве субстрата β -глицерофосфата. В икре осетровых рыб обнаружена активность кислых и щелочных фосфатаз, которая составляет 0,7 мг фосфора на 100 г икры. Температурный оптимум действия фосфатаз соответствует 40 °С. Полная инактивация фермента наступает при температуре 55 °С для щелочных и 63 °С для кислых фосфатаз. Зависимости активности фосфатаз от наличия борных препаратов или поваренной соли, вида рыбы, сезона вылова, качества икры не обнаружено. В икре, консервированной поваренной солью, при хранении незначительно снижается активность щелочных фосфатаз, в то время как активность кислых фосфатаз снижается довольно резко.

При определении активности фосфорилазы А и В осетровых рыб с использованием в качестве субстрата глюкозо-1-фосфата, гликогена и активатора 5-аденозинмонофосфата выявлены следовые их количества.

Таким образом, нами было установлено, что борные препараты не оказывают инактивирующего действия на протеиназы, фосфатазы и липазы икры. Действие борных препаратов, кроме проявления антисептических свойств, обусловлено в основном их способностью поддерживать рН на уровне, при котором проявляется наименьшая активность ферментов, в результате чего замедляются автолитические процессы в икре при хранении. Известно, что понижение рН по крайней мере до 5,0 обуславливает повышение активности большинства лизосомальных ферментов. Этим, по-видимому, объясняется непригодность консервантов кислого характера (сорбиновой, бензойной, аскорбиновой, лимонной кислот, а также глюкозооксидаз, каталаз и других соединений) для икры осетровых рыб. Перечисленные консерванты, обладая различным механизмом действия, проявляют одно общее свойство – смещают рН в кислую зону, тем самым активизируя протеиназы и ускоряя гидролитические процессы в икре при хранении.

В результате выполненных комплексных биохимических, физико-химических и микробиологических исследований нами впервые в практике рыбообработывающей промышленности предложен научно обоснованный подход к поиску консерванта и разработана методика прогнозирования и оценки эффективности консервирующих свойств исследуемых препаратов, позволяющая в короткий срок и на ограниченном количестве дорогостоящего сырья оценить консервирующие свойства препарата, предлагаемого для использования в качестве консерванта, а затем испытать его действие в реальных условиях хранения [Копыленко и др., 1984].

В основе методики лежат следующие основные требования, которым должен отвечать консервант:

- отсутствие токсического действия;
- нейтральный вкус и отсутствие влияния на органолептические показатели икры;
- стабильность в период хранения;
- способность стабилизировать буферную емкость икры при хранении;
- широкий антимикробный спектр действия;
- антиоксидантные свойства и отсутствие прооксидантных свойств.

Работа по исследованию эффективности препарата на соответствие приведенным требованиям выполняется поэтапно. Предварительно определяют на отсутствие привкусов 0,5%-ный водный раствор испытуемого препарата.

Использование препаратов, дающих в водных растворах кислую реакцию (рН ниже 6,2), не допускается. На модельных опытах определяют возможность препаратов удерживать рН икры на уровне 6,0–6,2.

Антимикробное действие препарата определяют чашечным методом, используя в качестве тест-организма наиболее характерные для осетровой икры чистые культуры бактерий. Посевы инкубируют при температуре 30 °С в течение двух-трех суток. Об антимикробном действии препарата судят визуально по характеру роста бактериальных культур на опытных и контрольных чашках.

Несмотря на то что при рекомендуемых режимах хранения зернистой икры главными процессами, снижающими ее качество, являются микробиологические и автолитические, вносимые препараты могут существенно изменять и скорость процессов окисления липидов икры.

В связи с этим при скрининге консервирующих препаратов является целесообразным оценивать их антиокислительный или (что также возможно) прооксидантный эффект.

Предлагается использовать модельную систему, субстратом окисления в которой являются липиды (главным образом структурные) самой икры, окисление проводить при температуре, близкой к физиологической (37°), и индуцировать компонентами (Fe^{2+} + аскорбат), универсальными для запуска процессов перекисного окисления липидов (ПОЛ) во всех типах мембран клетки. При этом, как считают, аскорбиновая кислота необходима для регенерации Fe^{3+} в исходное состояние.

Степень окисления липидов в модельной системе можно определять различными методами, наиболее доступным из которых является, по-видимому, регистрация тиобарбитуровой кислоты (ТБК) в одной из простейших модификаций, в частности, рекомендуется соответствующая методика [Владимиров, Арчаков, 1972].

Об антиокислительной или прооксидантной способности препарата судят по различиям в оптической плотности проб из бюкс с индуцированным ПОЛ, содержащих или не содержащих исследуемый препарат.

Для проверки влияния выбранного препарата на вкусовые качества продукта солят 100 г икры с добавлением рекомендуемого количества препарата, укупоривают в три одноунцовые баночки и через пять–семь суток хранения при температуре минус 4 °С проводят органолептическую оценку икры. Отсутствие порочащих икру привкусов позволит рекомендовать препарат для испытания в реальных условиях хранения икры.

По разработанной методике на модельных системах был испытан широкий спектр соединений для выявления эффективности потенциальных консервантов. В соответствии с требованиями к консервантам был выбран препарат (БА), который стабилизировал буферную емкость икры при хранении, обладал антимикробными свойствами и сдерживал гидролитические процессы белков и липидов. Консервирующее действие препарата было подтверждено результатами исследований, которые свидетельствовали о микробиальной безопасности, стабильности аминокислотного состава белков, жирнокислотного состава липидов при температуре от минус 2 до минус 4 °С в течение шести мес. По внешнему виду, консистенции, плотности зерна, аромату и вкусу образцы икры с БА не уступали икре с борными препаратами (БП). Препарат БА с разрешения Минздрава СССР был апробирован в производственных условиях. Данный “Способ консервирования икры рыб” защищен авторским свидетельством [Копыленко и др., 1983]. Однако, учитывая летучесть препарата, свойственную, кстати сказать, ряду консервантов (сорбиновой и бензойной кислотам, бензоату натрия и др.), параллельно с испытаниями опытно-промышленной партии икры, заложенной на хранение, нами были проведены работы по замене летучего компонента. Наилучшим препаратом, лишенным этого недостатка, оказался препарат БК-2.

С целью определения оптимальных концентраций БК-2 и допустимых сроков хранения икры с 1987 по 1989 г. в весеннюю и осеннюю путины в икорном цехе КИБПО проводились заготовки экспериментальных и опытно-промышленных партий зернисто-баночной и пастеризованной икры осетра, белуги и севрюги, консервированной БК-2. Работы велись сотрудниками ВНИРО Л.Р. Копыленко, Г.А. Вайтманом, Л.Д. Курлаповой и сотрудниками КИБПО Р.А. Комачковой и

Л.П. Мельниковой при организационной поддержке руководства КИБПО Н.А. Ширманова и К.А. Леонтьева. Икру хранили при температуре от минус 2 до минус 4 °С и анализировали через два, три, четыре, пять и шесть месяцев. В эти же сроки на Дегустационном совете КИБПО оценивали органолептические показатели образцов.

Качество икры при хранении оценивали по комплексу показателей: рН, содержанию тирозина, кислотному числу жира, активности ферментов, фракционному и аминокислотному составу белков, жирнокислотному составу липидов. Аминокислотный состав определяли на аминокислотном анализаторе после предварительного гидролиза образцов в 6N HCl в течение 24-х часов при температуре 105 °С и выпаривания на роторном испарителе при температуре водяной бани не выше 60 °С.

Фракционный состав белков икры анализировали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на колонке BioSil-400 в диссоциирующих условиях в присутствии SDS. В качестве элюента использовали 0,05M раствор трис-буфера, содержащий 0,5% 1mM ЭДТА, 20mM β-меркаптоэтанола, 0,2% азида натрия, рН раствора 6,8. В качестве маркеров использовали: цитохром С, бычий сывороточный альбумин, овальбумин.

Липиды выделяли по методу Блайя-Дайера. Жирные кислоты в виде метиловых эфиров (МЭЖК) анализировали на газовом хроматографе с пламенно-ионизационным детектором на кварцевой капиллярной колонке (25 m × 0,32 mm × 0,25 μm) со стационарной фазой FFAP. Разделение смеси проводили в режиме программирования температуры от 200 до 240 °С со скоростью 18 °С/мин, температурой инжектора 275 °С, детектора – 250 °С, скоростью газа-носителя (азота) 2 мл/мин. Количественное содержание МЭЖК определяли по методу внутренней нормализации. Идентификацию компонентов смеси проводили по величинам относительного времени удерживания и эквивалентной длины цепи, которое рассчитывали на основе гомологического ряда насыщенных жирных кислот нормального строения C₇–C₂₆.

Содержание тирозина, выбранного в качестве показателя распада белков, определяли в 10%-ных водных гомогенатах икры с реактивом Фолина. рН анализировали в “зерне” и измельченной икре. Общую обсемененность, наличие кишечной палочки, плесени и дрожжей определяли по ГОСТ.

Итогом проведенных во ВНИРО комплексных исследований образцов икры, консервированной БП (контроль) и БК-2 в процессе хранения являются приведенные ниже результаты.

Содержание белков в икре составляет 25–27%. В результате разделения белков икры методом ВЭЖХ обнаружены четыре крупные фракции с молекулярной массой (ММ) 204(I) – 108(II) – 40(III) и 13(IV) КДа (табл. 2).

Из табл. 2 видно, что в икре с БП через 2,5 мес. гидролитический распад белков выражен в большей степени, чем в икре с БК-2. Эта тенденция сохраняется

Таблица 2. Фракционный состав белков зернистой икры, консервированной борными препаратами БП и БК-2, в хранении, КДа

ММ, КДа	БП				БК-2			
	0,5 мес.	2,5 мес.	5 мес.	7 мес.	0,5 мес.	2,5 мес.	5 мес.	7 мес.
204,2	53,20	32,48	29,68		53,31	47,07	32,24	
108,4	1,06	6,02	24,99		1,00	5,51	5,50	
33,9	39,89	28,82	32,45		40,65	36,94	34,47	
22,4	–	32,69	–	18,91	–	–	27,79	17,622
19,9	–	–	–	30,65	–	–	–	36,67
12,9	5,84	9,86	12,88	–	5,03	10,48	–	–
10	–	–	–	23,32	–	–	–	24,23
8	–	–	–	27,12	–	–	–	21,45

и через 5 мес. Значительные изменения наблюдаются к семи месяцам хранения: в икре с БП и БК-2 фракции I-IV распадаются до низкомолекулярных белков с ММ от 20 до 10 КДа и ниже, что коррелируется с резким возрастанием содержания тирозина.

Икра осетровых рыб характеризуется полным набором незаменимых и заменимых аминокислот (табл. 3). Сравнение содержания незаменимых аминокислот “идеального” белка и белков икры осетра подтверждает полноценность последних.

Аминокислотный состав икры, консервированной БК-2 и БП, идентичен. В процессе шестимесячного срока хранения аминокислотный состав икры сохраняется в большей степени с БК-2, чем с БП.

Таблица 3. Изменение содержания аминокислот в икре осетра при хранении, г/100 г белка

Наименование кислоты	БП		БК-2	
	0,5 мес.	6 мес.	0,5 мес.	6 мес.
Аспарагиновая кислота	9,31	9,06	9,40	9,15
Треонин	5,92	4,78	5,34	4,92
Серин	7,44	6,98	7,60	7,52
Глутаминовая кислота	17,40	16,08	17,64	17,02
Глицин	3,06	2,94	3,05	2,81
Аланин	7,48	6,54	8,02	7,04
Цистин				
Валин	5,56	5,34	5,55	5,42
Метионин	2,48	2,36	3,58	3,50
Изолейцин	5,68	5,12	5,75	5,24
Лейцин	8,98	8,72	9,01	8,86
Тирозин	3,92	3,50	3,92	3,48
Фенилаланин	5,00	4,78	5,08	4,76
Лизин	6,80	6,20	6,70	6,50
Гистидин	2,02	1,89	2,00	1,8
Аргинин	6,18	6,02	6,01	5,94

Методами газожидкостной хроматографии и хроматомасс-спектрометрии в суммарных липидах икры осетра было идентифицировано 55 высших ЖК, из них 14 насыщенных, 13 мононенасыщенных и 25 полиненасыщенных. Суммарные липиды икры характеризуются высокой степенью ненасыщенности (в среднем 74,1%), определяемой моноеновыми (43,6%) и полиеновыми (30,51%) ЖК. Из моноеновых ЖК доминируют олеиновая 18:1 (32,3%) и пальмитоолеиновая 16:1 (6,49%). Полиеновые кислоты представлены в основном эйкозопентаеновой 22:5 ω 3 (1,67%) и докозагексаеновой 22:6 ω 3 (14,6%). Линоленовая 18:2 ω 6, ω 7, линолевая 18:3 ω 6, ω 7, ω 3 и арахидоновая 20:4 ω 6, ω 3, являющиеся витамином Е, в сумме составляют 6,22% (табл. 4).

В процессе хранения икры не происходит статистически достоверных изменений в соотношении жирных кислот, за исключением того, что в икре с борными препаратами содержание арахидоновой кислоты уменьшается, полиненасыщенная кислота 23:6 к 6 месяцам хранения не обнаруживается в икре с БП и БК-2.

Процессы окисления липидов, в первую очередь ненасыщенных, могут сдерживаться наличием антиоксидантов, к которым, в частности, относится α -токоферол (витамин Е). Определенное нами содержание витамина Е в икре осетра составляет от 5 до 9,5 мг%. В процессе хранения икры, консервированной БК-2 и БП, количество витамина не претерпевает достоверных изменений. Кривая, отражающая значение рН в процессе хранения икры (рис. 1), свидетельствует о том, что БК-2 стабилизирует буферную емкость икры и сдерживает автолитические процессы в большей степени, чем БП, это отчетливо видно по накоплению тирозина и свободных ЖК.

Таблица 4. Жирнокислотный состав икры осетровых рыб, % к сумме липидов

Код кислоты	БК-2			БП		
	0 мес.	4 мес.	6 мес.	0 мес.	4 мес.	6 мес.
14:0	0,40	0,30	0,27	0,31	0,25	0,30
15:0	0,29	0,15	0,23	0,22	0,18	0,20
16:0	17,35	18,37	17,66	16,99	16,68	16,44
17: 0	0,41	0,42	0,43	0,39	0,40	0,40
18:0	1,61	1,37	1,37	2,41	2,93	2,87
19:0	0,07	0,06	0,08	0,03	0,04	0,07
20:0	0,04	0,03	0,04	0,03	0,04	0,04
22:0	0,06	–	–	0,02	–	–
i 15:0	0,11	0,11	0,12	0,11	0,11	0,11
i 16:0	0,33	0,32	0,30	0,32	0,29	0,29
i 17:0	1,00	0,82	1,24	0,98	1,18	1,11
ai 15:0	0,03	0,03	0,05	0,04	0,03	0,05
ai 16:0	0,03	0,11	0,07	0,04	0,06	0,07
ai 17: 0	0,50	0,40	0,82	0,50	0,77	0,77
ai 18:0	0,16	0,18	0,16	0,15	0,13	0,14
16:1ω7	7,03	6,99	6,95	6,89	6,83	6,84
16:1ω5	–	0,04	–	0,07	–	–
17:1	0,17	0,18	0,17	0,17	0,20	0,19
17:1	0,22	0,17	0,24	0,17	0,19	0,20
17:1ω12,9	0,93	0,91	0,87	0,87	0,88	0,84
18:1ω12,9,7	32,20	31,56	31,12	32,90	31,88	31,57
18:1ω5	0,16	0,18	0,17	0,17	0,17	0,17
19:1	0,47	0,39	0,67	0,35	0,47	0,58
19:1ω5	0,21	0,23	0,20	0,21	0,18	0,19
19:1ω9,7	–	0,30	–	0,25	–	–
20:1ω7	1,52	1,41	1,45	1,39	1,35	1,36
20:1ω15,12,9	1,08	1,00	1,01	0,98	0,94	0,99
22:1ω12,9	–	0,12	–	0,11	–	–
18:2 ω5	0,20	0,19	0,15	0,17	0,15	0,13
18:2 ω6	1,34	1,34	1,33	1,32	1,32	1,32
18:2 ω7	0,60	0,52	0,53	0,57	0,52	0,50
20:2 ω6	0,40	0,40	0,39	0,35	0,35	0,38
22:2 ω6	0,11	0,05	0,14	0,15	0,11	0,14
17:3	0,24	–	–	0,10	–	–
17:3 ω7	0,05	0,06	0,06	0,07	0,05	0,06
18:3 ω6	0,23	0,23	0,19	0,23	0,23	0,18
18:3 ω7	0,09	0,08	0,11	0,09	0,10	0,11
18:3 ω3	0,58	0,57	0,49	0,32	0,35	0,31
20:3 ω6	0,19	0,18	0,18	0,15	0,14	0,17
20:3 ω3	0,13	0,11	0,10	0,09	0,09	0,10
18:4 ω3	0,50	0,58	0,47	0,48	0,58	1,13
20:4 ω6	3,37	3,26	3,38	3,22	3,32	0,51
20:4 ω3	0,36	0,35	0,30	0,30	0,24	0,08
21:4 ω6	0,10	–	–	0,10	–	–
22:4 ω6	0,36	0,27	0,36	0,30	0,23	0,33
19:5+19:4	0,05	0,12	–	–	0,10	0,11
20:5 ω3	4,59	4,55	4,61	4,47	4,34	4,58
21:5 ω3	0,20	0,21	0,29	0,14	0,23	0,26
22:5 ω3	1,83	1,79	1,75	1,75	1,64	1,66
22:5 ω6	0,70	0,65	0,66	0,64	0,66	0,65
22:6 ω3	14,02	13,99	13,71	13,83	13,42	14,01
23:6 ω3	0,19	0,15	–	0,09	0,44	–
24:6 ω3	0,16	0,12	0,12	0,15	0,15	0,08
Насыщенные	22,39	22,67	22,84	22,64	23,09	22,86
Мононенасыщенные	44,55	43,48	43,27	44,53	43,36	43,27
Полиненасыщенные	30,59	29,77	29,48	29,08	29,00	28,80

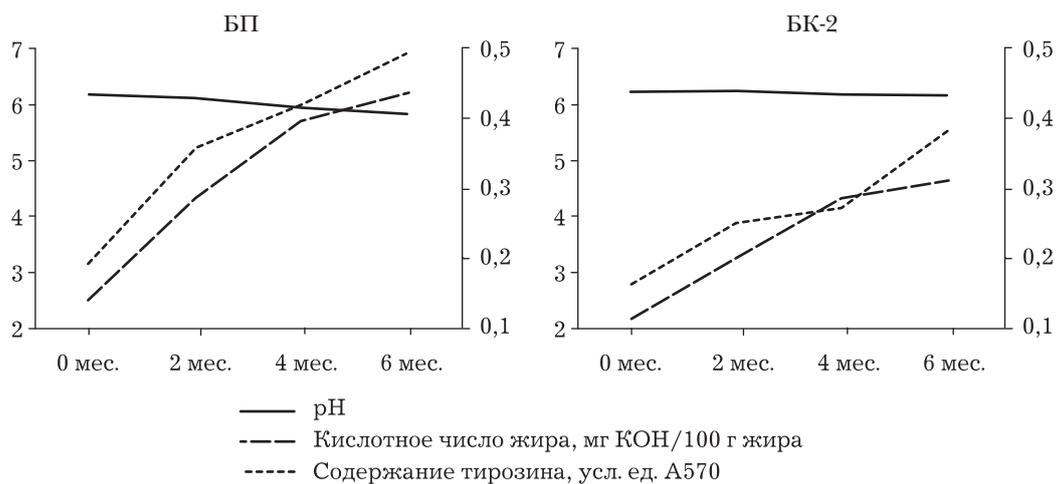


Рис. 1. Изменение рН, содержания тирозина и кислотного числа жира в икре осетровых рыб с разными консервантами в процессе хранения

Изменение жирнокислотного состава липидов икры осетровых рыб показано на рис. 2.

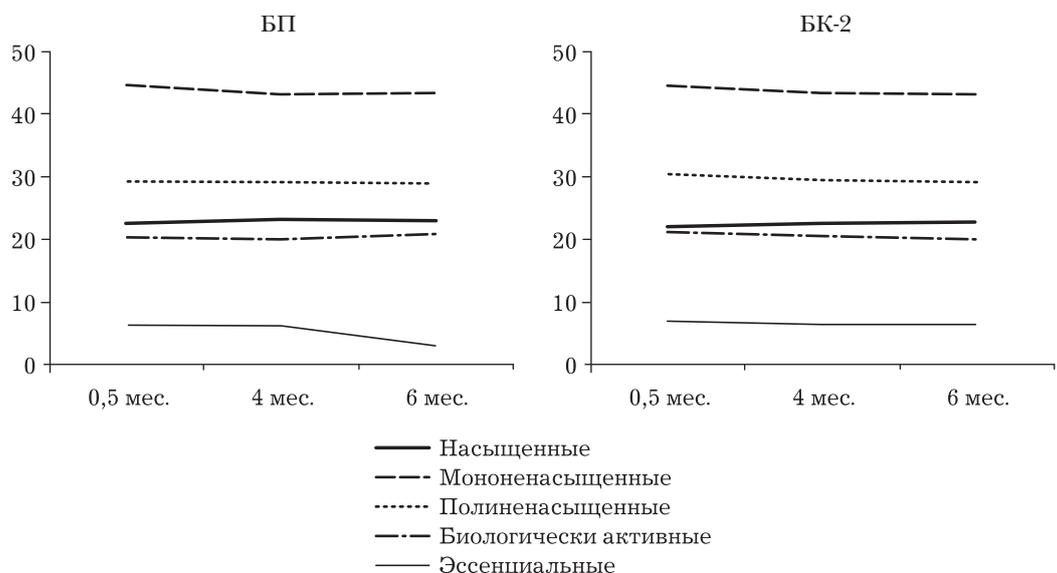


Рис. 2. Изменение жирнокислотного состава общих липидов икры осетровых рыб с разными консервантами при хранении, % от суммы жирных кислот

Пищевая ценность икры с БП и БК-2 сохранялась на протяжении пяти-шести месяцев хранения. Достигнутый при этом уровень микробальной обсемененности гарантировал безопасность зернисто-баночной икры осетра с БК-2 в течение пяти с половиной месяцев и пастеризованной – в течение 12 мес. Образцы, изготовленные 7.05.87, 23.09.87, 18.05.88 и 22.09.88, одобрены Дегустационным советом БПО “Каспрыба”. Опытно-промышленная партия пастеризованной икры с БК-2 через 12,5 мес. хранения признана стандартной, в то время как с борными препаратами – нестандартной. Предложенный способ консервирования икры защищен патентом [Копыленко и др., 1989].

На основании полученных результатов Минздравом СССР (письмо № 143-5/199-8 от 22.05.89) было выдано разрешение на выработку опытно-промышленных партий икры с препаратом БК-2 с реализацией икры на общих основаниях. Такой икры в 1989 г. было выработано 200 кг, в 1990 и 1991 г. по 500 кг.

Параллельно с работами по внедрению препарата БК-2 на базе икорного цеха КИБПО для усиления консервирующего эффекта проводились экспериментальные работы по испытанию и других композиций консервантов (на основе БК-2). С 1990 г. эти работы велись сотрудниками ВНИРО – мною и В.А. Громовой. Для заготовок использовали икру осетра, севрюги и белуги весеннего, летнего и осеннего уловов, ручную, а также машинную расфасовку на итальянской линии “Мондини” с дозатором, различную тару (одно-, двух-, четырехунцевые стеклянные банки и жестяные банки объемом 90, 500 и 1800 г). Икру хранили на холодильниках КИБПО при температуре от минус 2 до минус 4 °С. Для установления допустимых сроков хранения проводили комплекс микробиологических (в лаборатории КИБПО и во ВНИРО), физико-химических и биохимических (во ВНИРО) исследований. Качество икры оценивали на дегустационных совещаниях БПО “Каспрыба”, Минрыбхоза СССР, позднее – Госкомрыболовства РФ.

Итогом исследований явилась разработанная нормативная документация на “Консервант ЛИВ-2” для пастеризованной икры осетровых рыб (ТУ 15-16-29-24), а также “Консервант ЛИВ-Э” (ТУ 115-16-46-95), “Консервант ЛИВ-1” (ТУ 9192-062-00472124-97) – для зернистой икры осетровых рыб. Композиция консервантов защищена патентом [Копыленко, Громова, 1993]. Результаты проведенных исследований послужили основанием для установления сроков хранения икры с консервантами. ЛИВ-1 обеспечивает микробиальную безопасность зернистой икры до девяти месяцев, ЛИВ-2 – в течение 12 мес. при сохранении ее качества и пищевой ценности при хранении. Следует напомнить, что сроки хранения икры с поваренной солью зернистой и пастеризованной составляют 2,5 и 8 мес. соответственно. Одним из существенных преимуществ ЛИВ-1 и ЛИВ-2 является подавление не только автолитических, но и окислительных процессов, благодаря чему в икре отсутствует привкус окислившегося жира, характерный для икры с чистой солью и БП. Составные части консервантов нетоксичны и разрешены для использования в пищевой промышленности как в России, так и за рубежом. В связи с отсутствием токсичности остаточное количество этих консервантов в икорной продукции не нормируется. Качество икры с этими пищевыми добавками неоднократно высоко оценивалось как в России, так и за рубежом на международных выставках.

В 1994 г. Минздравом СССР было запрещено использование БП для икры зернистой пастеризованной, а в 1997 г. – для зернистой икры осетровых рыб. С 1994 г. был начат на ОАО “Русская икра” выпуск икры с новыми консервантами. В 1995, 1996 и 1997 гг. было выпущено соответственно 30, 24 и 28 т икры осетровых рыб с ЛИВ-1 и ЛИВ-2.

В настоящее время “Пищевая добавка ЛИВ-1” внесена в Международный ГОСТ 7442-2002 “Икра зернистая осетровых рыб”. ГОСТ 6052 “Икра зернистая осетровых рыб пастеризованная”, предусматривающий использование ЛИВ-2, находится на окончательной стадии согласования.

Завершен 100-летний период использования борных препаратов для одного из редких, ценных и деликатесных продуктов – икры осетровых рыб.

Задачу замены токсичных борных препаратов на экологически чистые консерванты, над которой трудилось несколько поколений ученых и практиков рыбной отрасли, можно считать решенной.

Однако процесс совершенствования способов консервирования икры осетровых рыб не завершается, так как любое научное исследование не может остановиться на достигнутом уровне. И будущее может привести к дальнейшим успехам в создании технологии, обеспечивающей еще более высокое качество такой продукции, как икра осетровых рыб.

Литература

- Брокерхорф Х., Дженсен Р.* 1978. Липолитические ферменты. М.: Мир.– С. 278.
Быкова В.М. и др. 2000. Способ консервирования икры рыб // А.с. № 2170022.
Владимиров Ю.Н., Арчаков А.И. 1972. Перекисное окисление липидов в биологических мембранах.– М.: Наука.– 268 с.

- Волкова Н.С., Золотокопова М.А.* 1970. Уточнение технологии приготовления пастеризованной икры // Труды КаспНИИРХ.– Т. 25.– С. 37–56.
- Гакчио О.Ф.* 1932. Учет количества и солености тузлука, образующегося при посоле зернистой и баночной икры // Труды ЦНИИРХ.– Т. IV.– С. 56–60.
- Головкова Г.Н., Копыленко Л.Р.* 1984. Активность липаз икры осетровых рыб // Технология рыбных продуктов: Сборник научных трудов.– М.– С.45–50.
- Ермольева З.В., Буяновская И.С.* 1934. Значение лизоцима для сохранения икры // Вопросы питания.– Т.111.– М.: Медгиз.– С. 69–73.
- Замыслов А.Д.* 1943. Протеазы рыб.– Автореф. дисс. на соиск. уч. ст. канд. техн. наук.– 174 с.
- Калантарова М.В., Волгушева З.П., Головченко В.Н., Черемина Е.П.* 1968. Применение консервантов при изготовлении зернистой баночной икры осетровых // Труды КаспНИИРХ.– Т. 24.– С. 130–137.
- Калантарова М.В., Волгушева З.П., Рогова И.К.* 1976. Новые режимы пастеризации икры осетровых рыб // Труды ВНИРО.– Т. СХУ11.– С. 130–137.
- Карпенко В.И., В.Н.Карнаухов, И.К.Коломийцева и др.* 1980. Способ В.И.Карпенко консервирования рыбной икры. А.с. № 733612.
- Копыленко Л.Р. Вайтман Г.А. и др.* 1983. А.с. №3661028.
- Копыленко Л.Р., Павельева Л.Г.* 1984. Эффективные методы консервирования икры осетровых рыб. Доклад на НТС Минрыбхоза СССР.– М.– 90 с.
- Копыленко Л.Р., Мицкевич Л.Г., Вайтман Г.А., Мосолов В.В.* 1984. Прикладная биохимия и микробиология.– Т. XX.– Вып. 3.– С. 373–377.
- Копыленко Л.Р., Громова В.А., Курлапова Л.Д.* 1997. Новый консервант для икры осетровых рыб // Технология рыбных продуктов: Сборник научных трудов. – С. 72–76.
- Копыленко Л.Р., Вайтман Г.А. и др.* 1989. А.с. № 1158147.
- Копыленко Л.Р., Вайтман Г.А., Курлапова Л.Д. и др.* 1989. Патент № 1662469.
- Копыленко Л.Р., Громова В.А.* 1993. Патент №2048111. Композиция для консервирования рыбы и рыбных продуктов.
- Куликов А.Н.* 1952. Микрофлора зернистой икры осетровых и ее изменения при пастеризации // Технология рыбной продукции: Труды ВНИРО.– Т. XXIII.– С. 29–37.
- Лазаревский А.А.* 1931. Икра красной рыбы.– М.– 56 с.
- Лазаревский А.А.* 1932. Опытные посолы икры зернистым переделом //Труды ЦНИИРХ.– Т. IV.– С. 62–77.
- Лбова Е.И., Иванов А.С.* 1959. Применение протаминов при консервировании икры осетровых рыб // Труды КаспНИИРХ.– Т. XIV.– С. 71–79.
- Макарова Т.И.* 1952. Пастеризация икры осетровых рыб // Труды ВНИРО.– Т. 23.– С. 5–28.
- Остякова Е.Б.* 1975. Исследование процесса автолиза икры осетровых рыб.– Автореф. дисс. на соиск. уч. ст. канд. техн. наук.– М.: ВНИРО.– 159 с.
- Павельева Л.Г. и др.* 1985. Способ консервирования зернистой икры осетровых рыб. А.с. № 1559463.
- Петрова Е.К.* 1932. Микробиология икры осетровых // Труды ЦНИИРХ.– Т. IV.–С. 142–152.
- Ранинская Ю.И.* 1958. Изменение икры при обработке паюсным переделом // Труды ВНИРО.– Т. XXXV.– С. 70–83.
- Ранинская Ю.И.* 1960. Исследование процесса приготовления и хранения паюсной икры осетровых рыб.– Автореф. дисс. на соиск. уч. ст. канд. техн. наук. – 164 с.
- Успенская З.П., Макарова Т.И., Сергеева Т.В.* 1952. Оценка качества пастеризованной икры химическими способами // Труды ВНИРО.– Т. 23.– С. 38–56.

УДК 664.959

*С.В. Немцев***ДЕАЦЕТИЛИРОВАНИЕ ХИТИНА
В ГОМОГЕННЫХ УСЛОВИЯХ****Введение**

Как известно, при обработке хитина концентрированными (40–50%) растворами щелочей происходит отщепление ацетильных групп полимера с образованием хитозана при содержании свободных NH_2 -групп не менее 75%. Деацетилирование твердого измельченного хитина обычно проводят водными растворами щелочей при высоких температурах (100–140 °С), то есть в гетерогенных условиях. В аморфных участках полимера деацетилирование проходит быстрее, чем в кристаллических, в связи с чем распределение остаточных ацетамидных групп в полученном хитозане, видимо, неравномерно по длине цепи и может изменяться в зависимости от условий реакции, а также агрегатного состояния и свойств самого хитина (источника и способа получения, размера частиц, степени кристалличности и др.) [Muzzarelli, 1977].

Для снижения степени влияния этих факторов на воспроизводимость основных характеристик хитозана предпринимаются попытки перевести хитин в раствор и тем самым от гетерогенных условий реакции деацетилирования перейти к гомогенным.

Одной из таких попыток является возможность получения хитозана в 40%-ном растворе щелочи при длительном выдерживании суспензии хитина при 20 ± 2 °С [T. Sannan et al., 1976]. Такой способ проведения реакции позволяет получить хитозан со степенью деацетилирования до 90% и более равномерным распределением остаточных ацетамидных групп.

Другой попыткой перехода к гомогенным условиям деацетилирования является растворение хитина в щелочах умеренных концентраций при условии их замораживания – размораживания с образованием так называемого щелочного раствора хитина. Хитин, как и целлюлоза, имеет свойство набухать в щелочах, причем степень набухания увеличивается при снижении температуры. Ранее было показано [Лозинский и др., 1981], что при многократном замораживании – размораживании суспензии хитина в 8%-ной NaOH образуется щелочной раствор хитина, и этот процесс не сопровождается заметным деацетилированием полимера. Поздними работами (Рогожин и др., 1986) была показана возможность проведения процесса растворения хитина в щелочах в одну стадию. Набухание и растворение хитина в щелочах приводят к активации полимера, аморфизации его структуры. Можно предположить, что деацетилирование криоактивированного хитина проходит в более мягких условиях с одинаковой скоростью во всех областях полимера, что дает возможность получать хитозан, характеризующийся равномерным распределением ацетамидных групп и свободных аминогрупп по длине цепи.

Целью работы являлось изучение процесса растворения различных хитинов в разбавленных щелочах в широком температурном диапазоне и оптимизация деацетилирования этих хитинов в гомогенных условиях с дальнейшим определением параметров процесса получения хитозана из хитина, активированного однократным замораживанием – размораживанием в щелочи.

Материалы и методы

Для исследования процесса растворения хитинов в щелочах и дальнейшего деацетилирования их в гомогенных условиях брали хитин антарктического криля (*Euphausia superba* Dana), северной креветки из Баренцева моря (*Pandalus borealis*) и хитин камчатского краба *Paralithodes camtschaticus*. Хитин получали из замороженного панциря путем депротеинирования ферментными препаратами микробиологического и животного происхождения: протосубтилином Г20Х и панкреатином медицинским соответственно. Депротеинированный панцирь очищали от карбонатов раствором соляной кислоты и затем сушили либо замораживали.

Сухой или размороженный хитин механически измельчали и суспендировали в разбавленных щелочах до получения 1; 2; 3; 4 и 5%-ных суспензий, которые затем замораживали в криостате при температуре от -10 до -35 °С. Набухание и растворение хитина контролировали по внешнему виду образца. Было замечено, что процесс протекает наиболее эффективно в интервале от -27 до -35 °С. Размораживание щелочных растворов хитина проводили при 20 ± 2 °С. Хитин при этом сильно набухал, образуя щелочной раствор – вязкую, текучую, опалесцирующую жидкость от желтого до коричневого цвета.

Щелочной раствор хитина (ЩРХ) для деацетилирования выдерживали при комнатной температуре или подвергали нагреванию, при этом он терял текучесть и образовывал гель, который затем механически измельчали до частиц размером 3–5 мм и отмывали от щелочи дистиллированной водой. Хитин деацетилировали таким образом до хитозана, который сушили при 50 – 55 °С.

Степень деацетилирования образцов хитозана определяли методом кондуктометрического титрования, вязкость растворов – на ротационном вискозиметре, а молекулярную массу – методом капиллярной вискозиметрии на вискозиметре Убеллоде.

Результаты и их обсуждение

О ходе реакции деацетилирования хитина судили по качественным характеристикам полупродуктов и хитозана (растворимость в 2%-ной уксусной кислоте, вязкость растворов, степень деацетилирования (СДА) и молекулярная масса). Щелочные растворы с высокой концентрацией хитина (5%) имеют вид полупрозрачной опалесцирующей вязкой массы, а хитин – сильно набухших нерастворившихся частиц. При снижении концентрации хитина до 2% наблюдается образование однородных растворов, не разделяющихся на фракции. Концентрация хитина в ЩРХ зависит от источника и способа получения, так хитины, не подвергавшиеся сушке, растворяются в концентрациях до 4%, а сушеные хитины предпочтительно растворяются при концентрации 2–3%.

Зависимость степени растворения хитина от концентрации используемой щелочи наиболее ярко проявляется при приготовлении растворов с концентрацией полимера 1%. Хитин лучше растворяется в 13–15%-ных щелочах. Впоследствии было установлено, что такие растворы обладают наибольшей устойчивостью во времени, сохраняя текучее состояние без образования геля (желирования). Реологические свойства ЩРХ в 13%-ной NaOH характеризуют кривые, представленные на рис. 1, которые показывают, как с течением времени ЩРХ теряет текучесть до образования геля. ЩРХ, приготовленные с использованием 19- и 24%-ных растворов щелочи, обладают меньшей текучестью и менее устойчивы во времени (несколько часов), быстрее желируют. Растворение хитина в щелочи продолжается и после размораживания системы, так что ее неоднородность, на-

блюдаемая сразу после размораживания, снижается. К моменту желирования ЩРХ имеет вид однородной массы.

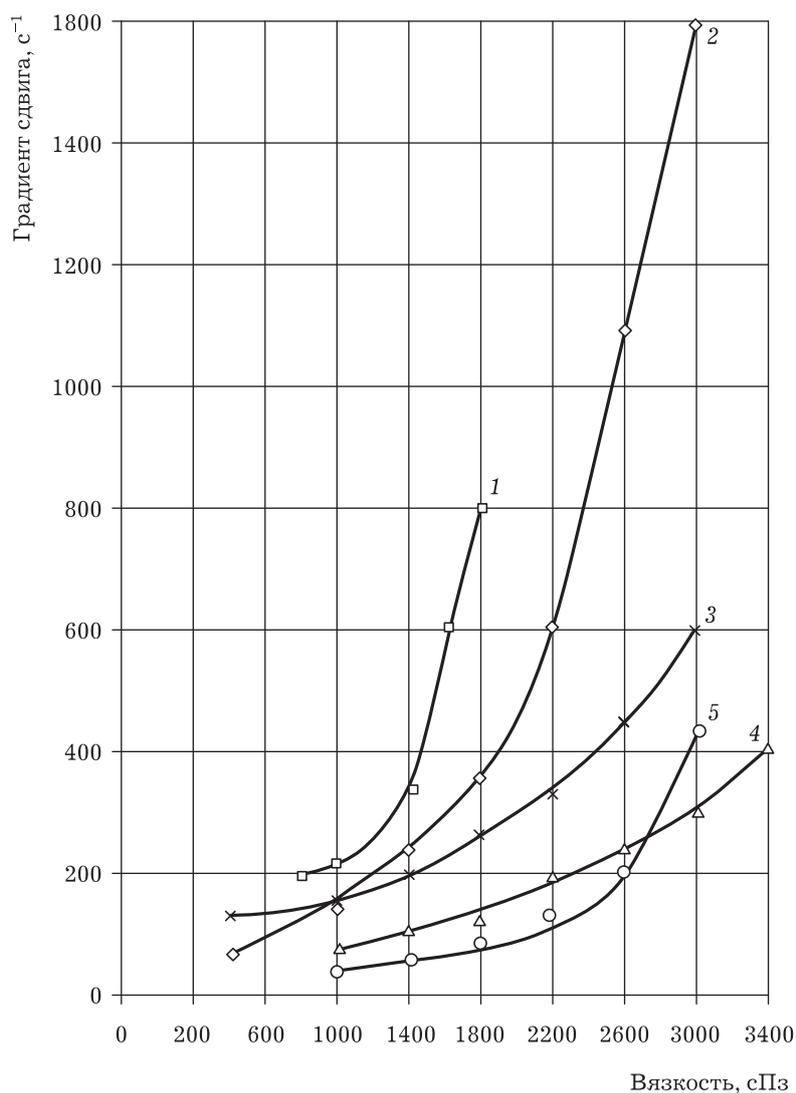


Рис. 1. Изменение вязкости щелочных растворов хитина разных сроков выдерживания при 20–22 °С ($C_{\text{хитина}} = 2\%$, $C_{\text{NaOH}} = 15\%$):
1 – 24 ч; 2 – 48 ч; 3 – 68 ч; 4 – 144 ч; 5 – 196 ч

Измельчение хитина до частиц размером 0,1–0,3 мм позволяет получать более однородные растворы. ЩРХ при выдерживании его при 18–20 °С с течением времени образует гель, обладающий способностью к синерезису. Происходит его фазовое расслоение с отделением щелочи исходной концентрации. Желирование ЩРХ связано с тем, что в нем проходит деацетилирование хитина и тем быстрее, чем выше концентрация использованной щелочи.

По достижении определенной СДА хитином ослабевает его взаимодействие со средой и усиливаются межмолекулярные контакты. Устойчивость ЩРХ к желированию зависит от скорости протекания деацетилирования и в комнатных условиях может колебаться от нескольких часов до нескольких суток.

Проведены опыты для выяснения вопроса об обратимости процесса образования щелочного раствора хитина. Для этого однородный ЩРХ, приготовленный из хорошо очищенного и тонко измельченного хитина, распределяли на стеклянной поверхности слоем толщиной 1–1,5 мм и сушили при 20±2 °С в течение 20–22 ч и при 40–50 °С в течение 5 ч. Хитин при этом образовывал пленку, способную снова растворяться в тех же условиях, при которых был получен его исходный ЩРХ.

Изучение деацетилирования хитина в щелочном растворе во времени при 20 ± 2 °С показало, что процесс имеет ступенчатый характер, отличный от наблюдаемого в условиях нагревания (рис. 2). Деацетилирование хитина при 20 ± 2 °С протекало на протяжении всего времени выдерживания щелочного раствора хитина после его размораживания. Из представленной графической зависимости видно, что для достижения СДА 75%, гарантирующей полную растворимость хитозана, необходимо длительное выдерживание щелочного раствора хитина при 20 ± 2 °С, иногда до 75 ч. После достижения степени деацетилирования 40–45 % реакция деацетилирования замедляется, и некоторое время СДА не увеличивается (см. рис. 2, кривая 1), оставаясь все это время на том же уровне.

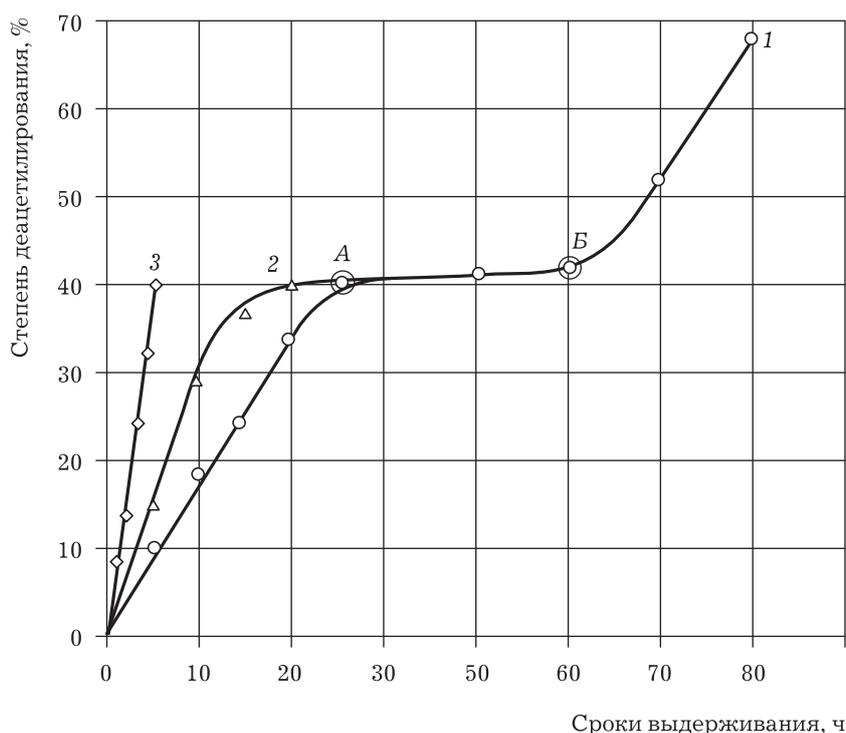


Рис. 2. Зависимость степени деацетилирования (%) хитозана от времени выдерживания (ч) раствора хитина при различных температурах (°С):
1 – 21–22 °С; 2 – 37 °С; 3 – 70–75 °С

При наблюдении за состоянием ЩРХ замечено, что в промежуток времени, соответствующий на графике отрезку АБ, раствор остается в устойчивом гелеобразном состоянии. Это значит, что при СДА 40–45% (точка А) начинается желирование щелочного раствора хитина, а в момент, соответствующий точке Б, начинается синерезис геля. Таким образом, при проведении деацетилирования хитина в щелочном растворе при температуре 20 ± 2 °С желирование ЩРХ наступит при достижении 40–45% СДА. Кривая 3 на том же рисунке иллюстрирует протекание деацетилирования хитина в щелочном растворе при нагревании до 70–75 °С. При термообработке щелочной раствор хитина желирует в первые 20–30 мин и реакция деацетилирования проходит таким образом, что СДА хитина 40–45% достигается за 3–5 ч. Следовательно, если подвергнуть термообработке гель, образовавшийся при выдерживании щелочного раствора хитина при комнатной температуре (точка А), то можно получить высокодеацетилированный хитозан за более короткое время. Проведенные опыты подтвердили это предположение. Щелочной раствор хитина выдерживали при комнатной температуре до момента желирования, а затем нагревали без перемешивания до 70–75 °С в толще массы и поддерживали эту температуру 3–5 ч для ускорения реакции. Гель после термообработки измельчали, отделяли выделившуюся в результате синерезиса щелочь и затем отмывали до нейтральной реакции, получая в результате хитозаны с СДА 80–95%.

Хитозаны, полученные в описанных выше мягких условиях, отличаются по своим свойствам от хитозанов, изготовленных традиционными способами. Они практически не электризуются при измельчении, их растворы проявляют реологические свойства, близкие к свойствам ньютоновских жидкостей. На рис. 3 приведены кривые, характеризующие реологические свойства растворов хитозанов, полученных из щелочных растворов различных хитинов.

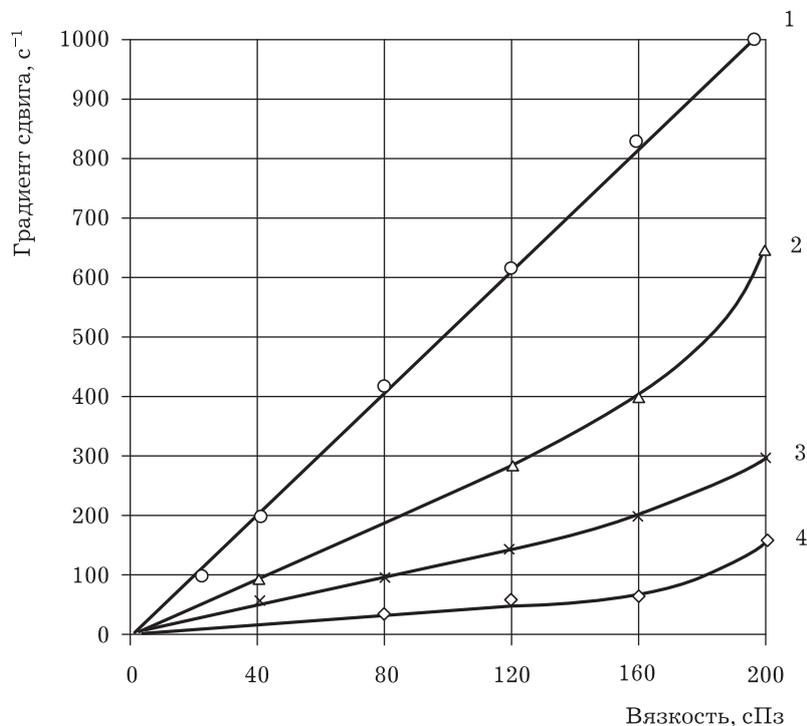


Рис. 3. Реологические свойства 1%-ных растворов хитозанов, полученных из ЩРХ: 1 — влажный хитин; 2 — сухой хитин с предварительным набуханием; 3 — сухой хитин без набухания; 4 — хитин, полученный традиционным способом

Так, раствор хитозана, полученного из влажного, набухшего хитина, по характеру кривой течения 1%-ного раствора близок к ньютоновской жидкости (см. рис. 3, кривая 1), а наибольшую способность к структурообразованию показывают хитозаны, изготовленные из сухого хитина без предварительного набухания перед замораживанием (см. рис. 3, кривая 3). Вероятно, что более полное растворение хитина в щелочи обеспечивает получение хитозана с более равномерным распределением амино- и ацетамидных групп и обладающего в связи с этим пониженной способностью к агрегации. Растворы такого хитозана при высокой молекулярной массе (500–600 кДа) имеют сравнительно низкую вязкость (200–250 сПз), а традиционные хитозаны при молекулярной массе 250–300 кДа имеют вязкость 600–700 сПз.

На рис. 4 представлены кривые зависимости СДА хитозанов от концентрации хитина в щелочном растворе (в виде мольного соотношения NaOH/хитин) при различных концентрациях используемых растворов щелочей. Наиболее эффективно деацетилирование проходит в областях сравнительно низких концентраций полимера, от 2,5 до 8%. При этом следует отметить, что применение более концентрированных щелочей (24%) дает возможность получать растворимый хитозан из щелочных растворов хитина с концентрацией до 8%, тогда как более разбавленные растворы щелочи (16,8%) предусматривают использование меньших концентраций хитина (2,5–4%). Из графиков, представленных на рис. 4, видно также, что повышение концентрации хитина в суспензии до 15% и выше приводит к получению хитозана с СДА менее 70%, что соответствует по свойствам нерастворимому набухающему полимеру. Вместе с тем высококонцентрированные по хитину щелочные растворы обладают очень высокой вязкостью, быстро жели-

руют, образуя при этом прочные гели. Эти свойства препятствуют проведению термообработки геля при перемешивании, а при термообработке в тонком слое такие прочные гели плохо отмываются от щелочи. Таким образом, для эффективного проведения деацетилирования хитина и последующей отмывки хитозана оптимальными оказываются 4–8%-ные ЩРХ.

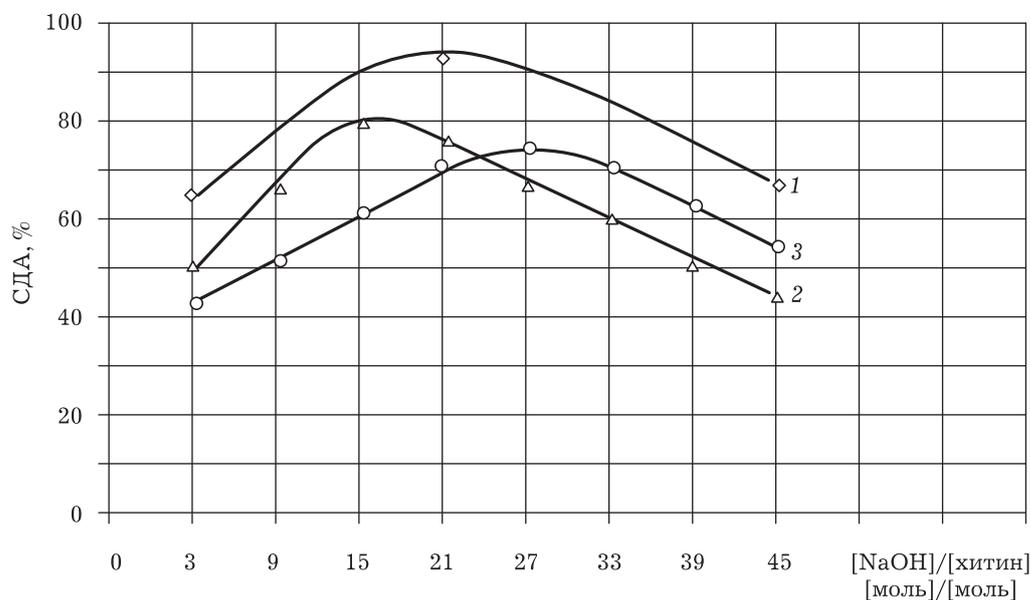


Рис. 4. Зависимость СДА хитина от мольного соотношения NaOH/хитин при размораживании в одинаковых условиях:
 1 – C_{NaOH} 24%; 2 – C_{NaOH} 17,5%; 3 – C_{NaOH} 16,8%

Выбор концентрации щелочи для получения ЩРХ определяется тем, чтобы обеспечить набухание и растворение хитина и при этом получить высокодеацетилированный хитозан. Кривые на рис. 5 иллюстрируют зависимость СДА хитозанов от концентрации используемой щелочи. Из представленных данных видно, что получение растворимого хитозана с СДА выше 70% возможно либо без предварительного выдерживания щелочного раствора хитина при комнатной температуре для желирования с использованием 30%-ной щелочи, либо с предварительным 16–20-часовым выдерживанием щелочного раствора хитина для желирования с использованием 19–24%-ной щелочи. На рис. 5 показано, что высокой степени деацетилирования можно достичь и с применением щелочи более низкой концентрации (13–16%), но в этом случае эффективное деацетилирование можно провести при концентрации хитина ниже 4%.

Таким образом, применение 19–24%-ного раствора щелочи оказывается предпочтительным, так как обеспечивает высокую степень деацетилирования за сравнительно короткое время и дает возможность остановить реакцию в любой момент, регулируя СДА получаемого хитозана.

Процесс получения хитозана из ЩРХ заключается в проведении термообработки при условии обеспечения равномерного прогревания всего раствора. Это условие может быть достигнуто либо при перемешивании ЩРХ, либо при его прогревании в тонком слое. Термообработка ЩРХ в тонком слое обеспечивает эффективную отмывку хитозана от щелочи, хотя и требует больших площадей для размещения поддонов с ЩРХ. Концентрация и источник получения хитина для приготовления ЩРХ определяют способ проведения термообработки. Более концентрированные (4–8%) по хитину растворы, приготовленные из чистого хитина и имеющие большую вязкость, обрабатывают в слое толщиной 1–1,5 см. Менее концентрированные (2–4%) ЩРХ и массы, содержащие не полностью растворившийся, набухший хитин, обрабатывают при перемешивании.

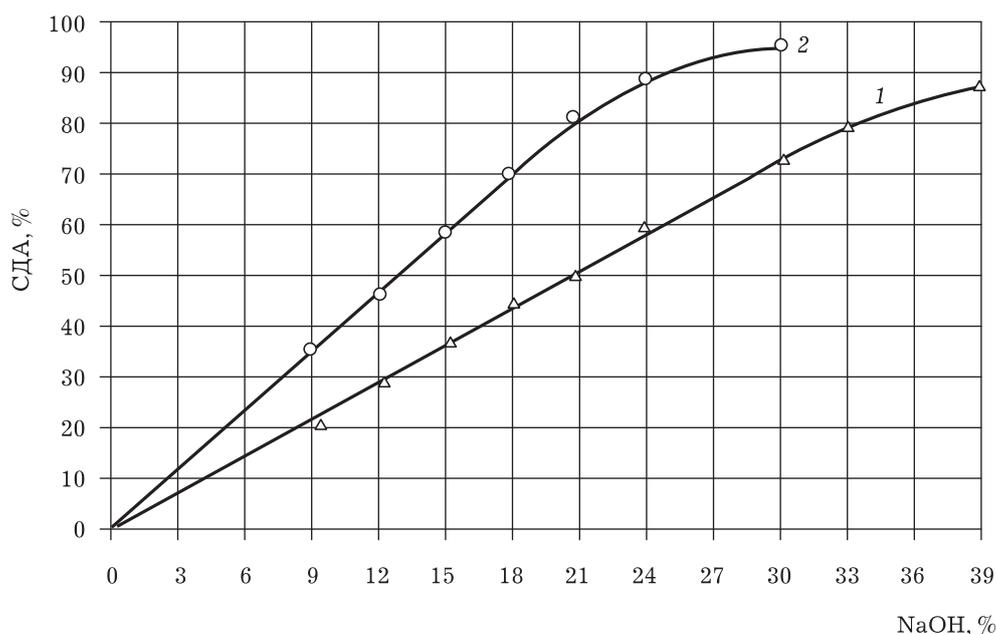


Рис. 5. Зависимость СДА криохитозана от концентрации щелочи:
 1 – без желирования ЩРХ; 2 – с желированием ЩРХ при 18–22 °С

Первым этапом получения криохитозана является приготовление суспензии хитина в растворе щелочи. После суспендирования хитина в растворе щелочи должна получиться однородная не расслаивающаяся масса, хитин должен быть равномерно смочен щелочью. Для получения такой однородной суспензии предпочтительно брать очищенный хитин с минимальным количеством остаточного белка, не более 1%, и не содержащий минеральных веществ. Сухой хитин должен быть измельчен до порошкообразного состояния с размером частиц менее 0,3 мм, а влажный (сразу после получения) или размороженный хитин можно использовать без измельчения.

Хитины, полученные из панциря ракообразных различными способами, образуют щелочные суспензии различной плотности и устойчивости к расслоению. Самые плотные, нераслаивающиеся суспензии образуют хитины, полученные путем последовательного депротенирования панциря криля ферментным препаратом протосубтилином и 1–2%-ным раствором NaOH. Хитины, полученные из креветки и краба, хуже растворяются в щелочи при замораживании – размораживании. Так при описанных выше условиях крилевый хитин образует однородные вязкие ЩРХ, креветочный хитин – неоднородные растворы с явно выраженными слоями, а крабовый хитин не образует текучих растворов.

Данные по оптимальной концентрации хитинов разных способов получения в ЩРХ и СДА полученных из них хитозанов приведены в табл. 1. Для получения растворимого хитозана из различных хитинов требуется подбор условий суспендирования для каждого конкретного случая. Так хитины криля, образующие устойчивые нераслаивающиеся суспензии при концентрации полимера 4%, способны образовывать хитозан с СДА выше 75% уже в 16–18%-ных растворах щелочи. Хитины криля, образующие устойчивые суспензии при более высоких концентрациях полимера (6–8%), и грубые хитины креветки и краба, не образующие устойчивых суспензий, требуют для получения из них хитозана применения щелочей 20–24%-ной концентрации.

Для дополнительной активации хитина перед замораживанием проводили набухание полимера в течение 2–3 ч. Эффективным оказался также способ мокрого размола хитина, суспендированного в щелочи необходимой концентрации. Опыты по мокрому размолу хитина проводили на измельчителе-экстракторе конструкции НПО “Мир” (Россия). Для этого брали сухой неизмельченный хитин, смешивали его с раствором щелочи и подвергали обработке в измельчителе в тече-

ние 20–30 мин. После выгрузки получали устойчивую нерасслаивающуюся суспензию даже из тех хитинов, которые в обычных условиях давали неоднородные суспензии (грубые креветочные хитины с повышенным содержанием белка – до 3% и др.).

Таблица 1. Оптимальная концентрация хитина в ЩРХ и СДА полученного из них хитозана

Способ получения хитина	Состояние хитина	Концентрация, %		СДА, %
		NaOH	хитина	
Кислотно-щелочной, с добавлением ПАВ, панцирь криля сушеный	+	19	4	86
>>	–	24	8	88
Кислотно-щелочной, панцирь криля вареный	+	19	4	85
>>	–	24	8	87
Кислотно-щелочной, панцирь криля сырой	+	19	4	90
>>	–	24	8	93
Ферментативный, протосубтилин, панцирь криля вареный	+	19	4	96
>>	–	24	8	91
Ферментативный, панкреатин, панцирь криля вареный	+	19	4	88
>>	–	24	8	90
Кислотно-щелочной, панцирь креветки	+	24	4	89
Ферментативный, протосубтилин, панцирь креветки	+	24	8	88
Кислотно-щелочной, панцирь краба	+	24	8	48
>>	–	24	4	61

Примечание. + хитины, подвергнутые сушке; – несухие хитины.

Проведение активации хитинов перед криообработкой не только улучшало качество ЩРХ, но и позволяло получать хитозаны с более высокой СДА, данные по которым приведены в табл. 2.

После замораживания – размораживания суспензии хитина оценивали качество полученного ЩРХ и принимали решение о способе его термообработки. Однородные ЩРХ распределяли тонким слоем (1–1,5 см) на поддоне из нержавеющей стали и выдерживали 18–24 ч при комнатной температуре для желирования. Затем гель хитина подвергали термообработке при 75–85 °С в течение 3–5 ч, отделяли его от выделившейся щелочи, измельчали на фрагменты размером 0,5 × 0,5 см и отмывали дистиллированной водой до нейтрального рН промывных вод. Промытый гель сушили при 50–60 °С. Неоднородные ЩРХ, содержащие большое количество набухшего нерастворившегося хитина, подвергали термообработке при 85–90 °С и перемешиванию.

Высушенный хитозан, названный нами криохитозаном, измельчали до порошкообразного состояния и определяли его качественные характеристики. В отличие от хитозана, полученного традиционными способами, криохитозан практически не электризуется при измельчении. Это можно объяснить тем, что традиционный хитозан сохраняет волокнистую структуру хитина и прочное строение хитинового скелета панциря. При разрушении этих структур в процессе измельчения выделяется энергия, проявляющаяся в электризуемости порошка хитозана. При получении криохитозана в процессе растворения хитина в щелочи ука-

занные структуры разрушаются, и криохитозан имеет аморфное строение, молекулы слабо связаны между собой. Хитозаны, полученные традиционным способом, сильнее деструктурированы в результате воздействия жестких режимов обработки, чем и объясняются их сравнительно более низкие молекулярные массы при одинаковых с криохитозанами СДА. Качественные характеристики криохитозанов в сравнении с традиционными хитозанами показаны в табл. 3.

Таблица 2. СДА хитозанов, полученных с применением активации хитина перед криообработкой ЩРХ

Способ получения хитина	Состояние хитина	Способ активации хитина	СДА хитозана, %
Кислотно-щелочной, хитин криля	Сухой	Неизмельченный без набухания	78
То же	То же	Измельченный без набухания	82
>>	>>	Измельченный с набуханием 2 ч	87
>>	>>	Мокрый размол	94
Ферментативный, хитин криля, протосубтилин	>>	Неизмельченный без набухания	80
То же	>>	Измельченный без набухания	83
>>	>>	Измельченный с набуханием 2 ч	90
>>	>>	Мокрый размол	95
Кислотно-щелочной хитин креветки	>>	Измельченный без набухания	75
То же	>>	Измельченный с набуханием 2 ч	79
>>	>>	Мокрый размол	86
Кислотно-щелочной, хитин краба	Влажный	Неизмельченный без набухания	78
>>	>>	Измельченный с набуханием	86

Таблица 3. Характеристики хитозана, полученного разными способами

Способ получения хитина	Способ получения хитозана	СДА, %	Молекулярная масса, кДа
Кислотно-щелочной, в мягких условиях	Криоактивация	85	480
	Традиционный	85	320
Кислотно-щелочной, в жестких условиях	Криоактивация	86	360
	Традиционный	80	250
Ферментативный, протосубтилин	Криоактивация	74	220
	Традиционный	85	170
Ферментативный, панкреатин	Криоактивация	96	180
	Традиционный	95	120

Таким образом, деацетилирование хитина в гомогенных условиях открывает возможность регулировать процесс температурным и временным факторами, что дает возможность сохранить высокую молекулярную массу исходного полимера. Полученные при этом полимеры с заданным значением СДА могут сохранять структуру и высокую молекулярную массу.

Литература

- Лозинский В.И., Гамзаде А.И., Рогожин С.В., Даванков В.А., Цюфуна М.П.* 1981. А. с. СССР № 827492. Б.И. 1981.– № 17.– С. 90.
- Рогожин С.В., Лозинский В.И., Вайнерман Е.С., Кулакова В.К., Гамзаде А.И., Быкова В.М., Немцев С.В., Лобова Е.И.* 1986. А.с. СССР № 1363831.– Б.И. 1986.– № 48.– С. 282 .
- Muzzarelli R.A.A.* 1977. Chitin.: Pergamon Press, Oxford. P. 96–98.
- Saman T., KuritaK., Iwakura Y.* 1976. Die Makromolekular Chemie.– N. 177.– P. 3589–3600.

УДК 594+639.27

*М.В. Новикова, Л.С. Абрамова, Т.В. Родина***КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ
МОРСКОГО ГРЕБЕШКА****Введение**

Современный уровень развития науки и техники predetermined необходимость более глубокого изучения сырьевых ресурсов, в том числе гидробионтов. Объекты морского промысла благодаря своему химическому составу являются уникальными источниками биологически активных веществ и могут служить сырьем для получения не только пищевой, но и лечебно-профилактической продукции. Проблема создания лечебно-профилактических продуктов, биологически активных пищевых и кормовых добавок в условиях ухудшения экологической ситуации приобретает все большую актуальность.

Не менее важной остается проблема разработки технологий комплексного использования сырья с учетом химического состава в зависимости от сезона добычи. В первую очередь это касается отходов разделки беспозвоночных. Разработка соответствующей технологии применительно к данному виду сырья позволила бы получать как пищевые биологически активные добавки, содержащие в своем составе комплекс эссенциальных нутрицевтиков – аминокислот, биогенных макро- и микроэлементов, полиненасыщенных жирных кислот, так и кормовые продукты различного назначения.

В этой связи представляет интерес разработка технологии комплексного использования морского гребешка.

Из литературных данных [Скалкин, 1966] известно, что у Северных Курильских островов наиболее распространенным видом морского гребешка является светлый гребешок *Chlamys albidus*. Наряду со светлым обитают берингоморский *Chlamys behringianus*, широкореберный *Chlamys strategus* и бело-розовый *Chlamys rosealbus* гребешки, причем доминирующими по численности и биомассе являются два первых, хотя в уловах могут присутствовать и гребешки других видов. По данным ФАО, мировой вылов гребешка в 2001 г. составлял 1219127 т. В России добыча морских гребешков разных видов в 2001 г. составила 15996 т [Статистические сведения, 2003].

На съедобные части гребешка – мускул-замыкатель (филе) и мантию – приходится около 25% его массы, масса гонад (икры, молоко) изменяется от 2,9 до 7,9%. Наибольший выход съедобной части приходится на летние, максимальная масса гонад – на весенние месяцы. При разделке морского гребешка отходы вместе с раковинной составляют 70–80%, из них на внутренности приходится около 10% [Щенникова, Кизеветтер, 1989; Дацун, 1995]. Мягкие отходы разделки гребешка, включая икру и молоки, в пищевых целях обычно не используются, хотя этот вид сырья может представлять определенный интерес как источник биологически

активных веществ: токсинов, предшественников стероидных гормонов [Гурин, Ажгихин, 1981], ферментов [Евтушенко, Челомин, 1986], таурина [Лебская и др., 1996]. Следует отметить, что литературные данные о химическом составе съедобных и несъедобных частей тела морских гребешков разных видов крайне ограничены.

Известно, что филе морского гребешка белого и светло-кремового цвета пользуется большим спросом на международном рынке, в то время как на филе с ярко выраженной оранжевой окраской спрос довольно ограничен.

Кроме того, пищевая ценность филе морского гребешка в значительной степени зависит от условий обработки сырья, в частности от режимов промывки.

При этом остается нерешенным вопрос о возможных направлениях использования икры и молок гребешка, а также о рациональном использовании мягких отходов его разделки.

Исходя из вышеизложенного, целью исследований явилась сравнительная оценка пищевой ценности филе морского гребешка разных видов со светлым (белым и светло-кремовым) и с ярко выраженным оранжевым цветом (цветное), установление влияния различных способов промывки на пищевую ценность филе и разработка рекомендаций по рациональному использованию мягких отходов разделки гребешка, в том числе икры и молок.

Материалы и методы

Для проведения исследований использовали мускул-замыкатель (филе), отходы разделки гребешка разных видов, специально заготовленных в промысловых условиях Северо-Курильского региона весной и в районе островов Парамушир и Онекотан в сентябре 1999 г. Определение видовой принадлежности гребешка проводили сотрудники лаборатории промысловых беспозвоночных и водорослей ВНИРО.

Для характеристики пищевой и биологической ценности филе гребешка и отходов его разделки применяли следующие методы анализа:

Содержание влаги, минеральных веществ и липидов – по ГОСТ 7636-85; содержание азота общего, водо-, солерастворимого и небелкового – на автоматическом азотоанализаторе фирмы “Kjeltec”, модель 1030; фракционирование белков – по Лазаревскому [1955]; аминокислотный состав белков – на автоматическом аминокислотном анализаторе AAA – 835 фирмы “Hitachi”; количество пестицидов – методом ГЖХ на приборе Chromatorac C – R4A фирмы “Shimadzu”; макро- и микроэлементный состав – методом атомноабсорбционной спектрофотометрии на приборе AAA – 670 фирмы “Shimadzu”; жирнокислотный состав липидов, выделенных из образцов, методом ГЖХ на приборе GC-17 фирмы “Shimadzu”.

Для получения БАД из отходов разделки гребешка (мягкие ткани вместе с гонадами) применяли солянокислый гидролиз сырья с последующим определением биологической активности БАД в опытах на лабораторных животных.

С целью определения влияния различных способов промывки на изменение фракционного состава белков филе и содержание в нем влаги использовали филе промышленной заготовки.

Результаты и их обсуждение

При определении видовой принадлежности морского гребешка, добытого в районе островов Парамушир и Онекотан, было установлено, что в образце 1 (табл. 1) примерно в равном количестве присутствовали гребешки, относящиеся к видам *Chlamys strategus* и *Chlamys islandicus*. Образец 2 был представлен гребешками, относящимися к видам *Chlamys islandicus* и *Chlamys behringianus*, причем последние преобладали. В образце 3 в основном были гребешки *Chlamys behringianus*, переходные к *Chlamys albidus*. В образце 4 преобладали гребешки *Chlamys behringianus*, переходные к *Chlamys islandicus*. При разделке гребешка было установ-

лено, что молоки и икра содержались только в отдельных экземплярах гребешков, что дает основание предполагать, что гребешки были добыты в постнерестовом состоянии. Это предположение не противоречит литературным данным. Как отмечает А.И. Буяновский [1994], нерест *Chlamys behringianus* в районе Северных Курил происходит в июне – июле, в Авачинской губе – в конце августа – начале сентября.

Таблица 1. Химический состав филе и мягких отходов разделки гребешка различных видов, %

Образец	№ образца	Сухие в-ва	Жир	Азот	Белок	Зола
Филе	1	21,53	0,46	3,10	19,38	1,47
	2	22,48	0,47	3,34	20,90	2,37
	3	22,58	0,40	3,43	21,43	1,86
	4	22,13	0,41	3,29	20,56	1,65
Отходы	1	14,46	0,60	1,79	11,18	1,79
	2	15,29	1,26	1,96	12,25	1,90
	3	14,23	0,71	1,65	10,31	2,14
	4	15,26	1,30	1,80	11,25	1,88

Из анализа данных, представленных в табл. 1, следует, что филе и отходы разделки гребешков разных видов по химическому составу различаются незначительно. При сравнительной оценке химического состава филе светлого и цветного (без определения видовой принадлежности гребешка) различий также не выявлено, хотя по аминокислотному составу белков образцы несколько различались (табл. 2). В белках филе светлого содержание всех незаменимых аминокислот (табл. 3), за исключением серусодержащих (метионин + цистин), выше, чем в белках цветного. Превалирующей аминокислотой в белках филе светлого и цветного является лизин, лимитирующими аминокислотами – валин и изолейцин.

Таблица 2. Аминокислотный состав белков филе морского гребешка, г/100 г белка

Аминокислота	Филе светлого цвета	Филе цветное	Отходы разделки (общие образцы 1–4)
Таурин	1,91	2,23	3,90
Аспарагиновая к-та	7,31	7,01	7,58
Треонин	3,76	3,63	3,96
Серин	3,89	3,51	4,00
Глутаминовая к-та	10,12	9,57	10,27
Пролин	3,95	2,95	3,01
Глицин	9,40	9,10	11,00
Аланин	3,68	3,77	3,84
Цистин	0,20	0,41	0,84
Валин	2,50	2,10	2,52
Метионин	2,04	2,82	0,89
Изолейцин	2,44	2,02	2,25
Лейцин	5,34	5,38	4,99
Тирозин	1,91	1,90	2,56
Фенилаланин	2,31	2,02	2,72
Лизин	6,19	5,58	4,45
Гистидин	1,25	1,15	1,12
Аргинин	5,93	4,98	5,45
Сумма	72,88	71,13	75,35

Исходя из идентичности химического состава и содержания аминокислот в светлом и цветном филе, предположили, что окраска филе обусловлена различным содержанием каротиноидов. Анализ, проведенный по нашей просьбе сотрудниками ГУ НИИ питания РАМН, подтвердил правильность этого предположения – цветное филе отличается от белого более высоким содержанием витамина Е и наличием каротиноидов, которые и придают филе оранжевую окраску. Что касается содержания минеральных веществ, витаминов В₁, В₂, то филе белого и оранжевого цвета по этим показателям примерно идентичны.

Таким образом, цветное филе по пищевой и биологической ценности не уступает филе белого цвета, что позволяет его применять в пищевых целях наравне со стандартным.

Таблица 3. Химический скор белков белого и цветного филе морского гребешка

Аминокислота	Справочная шкала ФОА/ВОЗ	Филе				Отходы разделки	
		светлое		цветное		А	В
		А	В	А	В		
Изолейцин	4,0	2,55	56	2,02	51	2,44	61
Лейцин	7,0	4,99	71	5,38	77	5,34	77
Метионин+цистин	3,5	1,73	49	3,23	92	2,24	64
Фенилаланин+тирозин	6,0	5,27	88	3,92	65	4,22	70
Треонин	4,0	3,96	99	3,63	91	3,76	94
Валин	5,0	2,52	50	2,10	42	2,50	50
Лизин	5,5	4,45	81	5,58	102	6,19	113

Примечание. А – содержание аминокислоты, г/100 г белка; В – химический скор (% относительно справочной шкалы ФАО/ВОЗ).

Исследования гребешка (филе и отходы разделки) по показателям безопасности показали, что содержание токсичных элементов не превышает предельно допустимых концентраций (ПДК), установленных СанПиН 2.3.2.1078-01. В частности, ртуть не обнаружена в образцах морского гребешка. Содержание свинца – 0,25 мг/кг при ПДК 10,0; кадмия – 0,15 мг/кг при ПДК 2,0; меди – 1,25 мг/кг при ПДК 30,0; цинка – 0,65 мг/кг при ПДК 200,0.

По содержанию органических токсикантов гребешок также отвечает требованиям безопасности: хлорорганических пестицидов всего 0,0002 мг/кг, гексахлорциклогексана – 0,001 мг/кг при ПДК соответственно 0,4 и 0,2 мг/кг. Нитрозамины отсутствуют, содержание гексамина не превышает 2,6 мг/кг.

Как отмечено выше, химический состав филе гребешка в значительной степени зависит от режима промывки. При этом важное значение имеет содержание в нем влаги, хотя ГОСТом 30314-95 “Филе морского гребешка мороженое” этот показатель не лимитируется. Однако, согласно требованиям США, куда в основном экспортируется филе морского гребешка, содержание влаги в нем не должно превышать 80%. При длительном контакте с водой филе может оводняться, кроме того, при этом может снижаться пищевая ценность продукта за счет потери белков и других компонентов.

В табл. 4 представлены данные анализа фракционного состава белков и содержание влаги в филе морского гребешка, подвергнутого промывке при различных режимах.

Из данных табл. 4 видно, что промывка филе морского гребешка пресной водой (образец I) приводит к увеличению содержания влаги в мышечной ткани по сравнению с ее количеством в исходном сырье (образец III). Закрепление филе морской водой после промывки пресной (образцы II и V) не приводит к положительному результату. Применение морской воды для промывки филе (образец IV) позволяет снизить содержание влаги в готовом продукте.

Таблица 4. Изменение химического состава филе морского гребешка в зависимости от технологической схемы его обработки

№ образца	Характеристика образца (способы промывки)	Содержание в мышечной ткани филе, %					
		влаги	N _{общ}	белка	N _{вод}	N _{н/б}	N _{сол}
I	Пресной водой 5 мин, стечка 90 мин	80,60	2,61	16,28	0,59	1,11	0,80
II	Пресной водой 5 мин, стечка 90 мин; морской водой 3 мин, стечка 20 мин	81,05	2,55	15,90	0,41	1,08	0,90
III	Исходное сырье без промывки	77,31	2,87	17,95	0,64	1,15	1,05
IV	Морской водой 3 мин, стечка 20 мин	79,16	2,80	17,52	0,63	0,99	0,81
V	Пресной водой 5 мин, морской водой 3 мин, стечка 90 мин	80,06	2,60	16,23	0,60	1,02	0,95
	По технологии ЗАО "Санрайз"	79,19	2,68	18,78	0,56	1,10	0,87

Примечание. N_{общ} – общий азот; N_{вод} – водорастворимая фракция белка; N_{н/б} – небелковый азот; N_{сол} – соле-растворимая фракция белка.

Анализ фракционного состава белков свидетельствует о том, что промывка пресной водой снижает содержание в образцах как водорастворимой, так и соле-растворимой фракций белка, что приводит к снижению пищевой ценности продукта.

Применение морской воды для промывки филе не вызывает значительных изменений фракционного состава белков, т.е. пищевая ценность продукта остается на том же уровне, что и у образца, получаемого по стандартной технологии. Следовательно, для промывки филе морского гребешка в принципе пригодна морская вода. Однако для окончательного вывода о возможности применения морской воды на стадии промывки филе морского гребешка необходимо проведение дополнительных исследований, касающихся органолептических показателей промытых образцов, и особенно их изменения в процессе хранения.

Для сравнения влияния различных способов промывки на содержание влаги и фракционного состава белков в табл. 4 приведены результаты анализа филе морского гребешка, изготовленного по технологии ЗАО "Санрайз". Применение специального оборудования для промывки сырья позволяет использовать пресную воду и получать филе морского гребешка с содержанием влаги около 79%, т.е. аналогично образцу, промытому морской водой.

При разделке морского гребешка получают значительное количество отходов, в состав которых, помимо створок, входят внутренности, в т.ч. икра и молоки. В зависимости от сезона добычи икра и молоки составляют 4–8% от массы гребешка.

В табл. 5 представлены результаты определения химического состава икры и молок гребешков разных видов. На основании приведенных данных можно заключить, что молоки содержат больше белка и меньше оводнены, чем икра. В случае икры наиболее высокое содержание белка и жира отмечено в образцах 3 и 4, которые представлены соответственно гребешками вида *Chlamys behringianus*, переходными к *Chlamys albidus*, и *Chlamys behringianus*, переходными к *Chlamys islandicus*. Наиболее высокое содержание белка в молоках отмечено для образцов, представленных в основном гребешками *Chlamys islandicus* (образцы 1, 2).

Как отмечено выше, на пищевые цели икра и молоки гребешка обычно не используются. Но судя по результатам анализа химического состава, икра и молоки представляют интерес как высокобелковое сырье, особенно молоки, и могут быть рекомендованы для приготовления диетических продуктов типа консервов и паштетов.

Таблица 5. Химический состав икры и молок морского гребешка, %

Образец	№ образца	Сухие в-ва	Азот	Белок	Жир	Зола
Икра	1	16,57	2,22	13,88	1,04	1,73
	2	16,74	2,24	14,00	0,88	1,67
	3	18,42	2,47	15,44	1,32	1,81
	4	18,77	2,51	15,69	1,46	1,45
	Среднее		17,55	2,36	14,75	1,17
Молоки	1	20,80	3,10	19,37	1,07	2,41
	2	21,01	3,07	19,19	1,29	1,74
	3	20,17	2,76	17,25	1,1	1,64
	4	20,51	2,88	18,00	0,98	2,30
	Среднее		20,62	2,95	18,45	1,11

Общие мягкие отходы разделки (икра, молоки, мантия и др.) гребешков, относящихся к разным видам, по химическому составу различаются незначительно (см. табл. 1). Содержание белка находится в пределах 10,31–12,25%, липидов – 0,6–1,3%, минеральных веществ – 1,8–2,14%. Наиболее высокое содержание белка отмечено в образцах 2 и 4, в которых в основном представлены отходы разделки гребешков вида *Chlamys behringianus* + *Chlamys islandicus*. Более высокое содержание липидов отмечено в образце 3, в котором были отходы гребешков вида *Chlamys behringianus*, переходного к *Chlamys albidus*.

В отходах разделки содержатся все незаменимые аминокислоты (см. табл. 2, 3). Так же как и в филе, доминирующими аминокислотами в отходах являются лизин и треонин, лимитирующими – метионин + цистин и валин.

Особый интерес представляет наличие в сырье таурина. Содержание его в отходах разделки значительно выше, чем в филе гребешка (см. табл. 2). Известно, что таурин является биологически активным веществом, обладающим фармакологическим и противолучевым свойствами [Ярцев и др. 1975].

Кроме того, как показали исследования, проведенные нами, в отходах разделки гребешка содержится значительное количество ПНЖК и целого ряда биогенных макро- и микроэлементов, в т.ч. железо, цинк, медь, селен. Все это дает основание для рекомендации использования мягких отходов разделки морского гребешка для получения комплексных БАД, обладающих радиопротекторной, гемостимулирующей и антистрессовой активностью [Пат. РФ №2192149].

Выводы

Результаты анализа химического состава отдельных частей тела морского гребешка разных видов позволяют заключить, что помимо филе, независимо от его окраски на пищевые цели могут быть использованы икра и молоки, а мягкие отходы разделки – для получения биологически активных добавок. Это позволит решить проблему комплексной переработки морского гребешка.

Литература

- Буяновский А.И.* 1994. Морские двусторчатые моллюски Камчатки и перспективы их использования.– М.: Изд-во ВНИРО.– 99 с.
- Гурин И.С., Ажгихин И.С.* 1981. Биологически активные вещества гидробионтов – источник новых лекарств и препаратов.– М.: Наука.– 136 с.
- Даун В.М.* 1995. Вторичные ресурсы рыбной промышленности.– М.: Изд-во Колос.– 96 с.
- Евтушенко З.Е., Челомин В.П.* 1986. Биохимический состав. Приморский гребешок . Владивосток: ДВНЦ АН СССР.– С. 110–117.
- Лазаревский А.А.* 1955. Техно-химический контроль в рыбообрабатывающей промышленности.– М.: Пищепромиздат.– С. 185–189.
- Лебская Т.К., Толкачева В.Ф., Шаповалова Л.Л., Мухин В.А.* 1996. К проблеме использования биологически активных веществ морских гидробионтов Баренцева моря // Рыбное хозяйство.– № 2.– С. 45–46.
- Пат. РФ № 2192149* “Биологически активная добавка и способ ее получения”.
- Скалкин В.Г.* 1966. Биология и промысел морского гребешка.– Владивосток: Дальневосточное книжное изд-во.– 30 с.
- Статистические сведения по рыбной промышленности России 2001–2002.*– М.: ВНИРО.– 2003.– С. 10.
- Щеникова Н.В., Кизеветтер И.В.* 1989. Технология кулинарной продукции из сырья водного происхождения.– М.: ВО “Агропромиздат”.– 170 с.
- Ярцев Е.Н., Гольдберг Е.Д., Колесников Ю.А., Докишина Г.А.* 1975. Таурин (фармакологические и радиозащитные свойства).– М.: Атомиздат.– 156 с.

УДК 664.959

*М.В. Новикова***ОБОСНОВАНИЕ РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ
ПЕРЕРАБОТКИ БЕСПОЗВОНОЧНЫХ
И ОТХОДОВ ИХ РАЗДЕЛКИ****Введение**

Еще в начале 1960-х годов прошлого столетия советскими учеными [Тарусов, 1962; Эмануэль, 1963] была обоснована теория о том, что в основе всех патологий в живом организме лежат процессы свободно-радикального окисления, инициируемые неблагоприятными факторами окружающей среды. В настоящее время значительная часть населения России проживает на территориях, относящихся к зонам экологического кризиса, и испытывает сочетанное воздействие неблагоприятных факторов внешней среды и дефицита целого ряда пищевых веществ, обеспечивающих антиоксидантную защиту организма против чужеродных для организма агентов – радиации, радионуклидов, тяжелых металлов и ксенобиотиков. Об этом свидетельствуют результаты мониторинговых исследований состояния питания и здоровья населения, проводимые ГУ НИИ питания РАМН в различных регионах России [Тутельян, 1999].

По мнению ученых, одним из путей решения проблемы, связанной с негативным влиянием на организм факторов внешней среды, является коррекция питания с применением биологически активных добавок (БАД). Предпочтение отдается комплексным БАД природного происхождения, обладающим широким спектром действия и соответственно содержащим в своем составе компоненты антиоксидантного ряда – витамины, полиненасыщенные жирные кислоты (ПНЖК), аминокислоты, биогенные макро- и микроэлементы.

Создание таких БАД может быть осуществлено искусственным путем – подбором необходимых компонентов, что трудоемко и не всегда оправдано. Другой путь – использование для получения комплексных БАД соответствующего по химическому составу сырья. Как показали собственные исследования и анализ научной литературы таким сырьем могут служить беспозвоночные и отходы их разделки. Проблема рационального использования этих видов сырья в значительной степени остается не решенной, хотя сырье представляет несомненный практический интерес как источник биологически активных веществ (БАВ). Такой вывод базируется на имеющемся опыте применения гидробионтов и БАВ, выделенных из них, в диетотерапии различных заболеваний, в том числе и на примере использования в медицинских целях мидийного гидролизата (МИГИ-К ЛП), на который утверждена фармстатья как на лекарственное средство [Пат. РФ 2017439].

С другой стороны, известно, что нерыбные объекты промысла составляют около 8% от общего объема добываемого сырья, на пищевые цели у беспозвоночных

используется менее 20% от массы тела, а у таких видов, как дальневосточная мактра, — около 4%. Отходы разделки беспозвоночных в лучшем случае перерабатываются на кормовые добавки [Дацун, 1995], а зачастую просто выбрасываются, что создает дополнительную нагрузку на экосферу.

Поскольку создание ресурсосберегающих технологий природного сырья является требованием времени и актуальной проблемой рыбной промышленности, нами была поставлена цель — обосновать возможность использования некоторых видов беспозвоночных и отходов их разделки для получения БАД, которые по своей биологической активности были бы близки уже зарекомендовавшему себя МИГИ-К ЛП, вырабатываемому из мяса мидий.

Материалы и методы

Объектами исследований являлись мидии живые, охлажденные, замороженные в створке, варено-мороженое мясо черноморских, азовских, беломорских мидий естественной популяции и марикультуры, относящихся к семейству *Mytilidae*, род *Mytilus*, видам *M. edulis* и *M. galloprovincialis*, гонады (смесь икры и молоко) командорского, рода *Berryteuthris Magister* и атлантического, рода *Yllex* кальмаров, мягкие ткани мактры сахалинской *Spisula sachalinensis*, отходы разделки нескольких видов морского гребешка рода *Chlamys*, мускул (мясо) черноморской рапаны *Rapana thomasiana grosse* из семейства *Murcidia gastropoda*, молоки горбуши *Oncorhynchus gorbuscha* и карпа *Cyprinus carpio*.

Для характеристики образцов применяли следующие методы анализа:

содержание общего азота определяли методом Кьельдаля с применением автоматического азотоанализатора шведской фирмы “Tekator”, модель 1030; аминокислотный состав — на автоматическом аминокислотном анализаторе ААА-835 фирмы “Hitachi” с последующей компьютерной обработкой данных по программе Мультихром для Windows, подготовку проб — по методу Мура и Штейна [1954]; содержание липидов — экстракционным методом Фолча [Folch J. et al, 1957]; содержание углеводов — колориметрическим методом по Сомоджи [Асатиани, 1956]; жирнокислотный состав липидов — методом ГЖХ на приборе GC-17 фирмы “Shimadzu”; содержание золы и влаги — по ГОСТ 7636-85; макро- и микроэлементный состав — методом атомноабсорбционной ионизационной спектроскопии на приборе ААА-670 фирмы “Shimadzu” (анализы выполнялись сотрудниками ВНИРО) и методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на приборе IСАР-9000 (США) (анализ выполнен в институте геохимии и аналитической химии им. Вернадского); содержание хлорорганических соединений (пестицидов) в сырье определяли методом ГЖХ на приборе Chromatorac C-R4A фирмы “Shimadzu”. БАД получали способом кислотного гидролиза сырья по разработанной технологии.

Результаты и их обсуждение

Результаты определения химического состава сырья, представленные в табл. 1, позволяют заключить, что по содержанию основных компонентов — белка, углеводов, липидов, минеральных веществ, все исследованные образцы сырья довольно близки, а по некоторым показателям превосходят мясо мидий.

Наиболее высокое содержание белка отмечено в мясе рапаны, затем — в молоках карпа и мидиях азовских. Более низким, чем мясо мидий, содержанием белка отличаются отходы разделки морского гребешка и мактры. В таких видах сырья, как гонады кальмара, мясо рапаны, содержится значительное количество углеводов. По литературным данным [Сафронова, 1980; Шнейдерман, 1990], основную часть углеводов в беспозвоночных составляют моносахара, в основном гексозы, а в молоках рыб — гликоген [Кизеветтер, 1973].

Известно, что при термообработке сырья, содержащего белки и углеводы, в результате аминокарбонильной реакции (реакции Майяра) образуются меланоидины, обладающие широким спектром биологической активности. При этом степень образования меланоидинов зависит от соотношения в среде аминных и карбонильных групп [Телегина, Давидянц, 1995; Ames et al., 1999].

Таблица 1. Химический состав гидробионтов и отходов разделки, %

Сырье	Влага	Сырой протеин	Липиды	Минеральные в-ва	Углеводы
Гонады кальмара командорского атлантического	71,35	15,87	6,16	1,77	4,85
весенний вылов	72,82	15,30	7,28	1,53	3,07
осенний вылов	70,40	15,81	10,00	1,12	2,67
Отходы разделки морского гребешка (июль)	83,19	11,25	0,81	1,92	2,83
Отходы разделки мактры	81,70	11,70	1,35	1,98	3,27
Мягкие ткани мактры целиком	82,10	11,60	0,93	2,05	3,32
Мясо рапаны					
весенний вылов					
сырое	73,20	20,71	0,48	1,20	4,41
вареное	74,28	21,25	0,67	1,52	2,28
осенний вылов					
сырое	75,18	17,56	0,52	1,61	5,13
вареное	71,40	21,02	1,67	1,34	4,57
Молоки лососевых	76,80	16,25	4,00	2,20	0,75
Молоки карпа	75,30	18,44	3,90	1,90	0,46

По соотношению белок : углеводы исследованное нами сырье можно разделить следующим образом:

К первой группе сырья относятся гонады кальмара командорского, беломорские и черноморские мидии естественной популяции и мясо рапаны с содержанием углеводов 3,65–4,85%. Соотношение белок : углеводы для этой группы сырья 3:1–4:1.

Ко второй группе с содержанием углеводов 2,28–3,32 % и соотношением белок : углеводы 5:1 – 6:1 можно условно отнести гонады атлантического кальмара, мидии марикультуры и мактру.

К группе с минимальным содержанием углеводов (0,46–0,93%) относятся молоки рыб и мясо азовских мидий. Соотношение белок : углеводы для этой группы сырья 20:1–40:1.

В белках исследованных видов сырья содержатся все заменимые и незаменимые аминокислоты (табл. 2).

Расчет аминокислотного сора (табл. 3) показал, что из незаменимых аминокислот в таких видах сырья, как молоки, мясо рапаны, преобладают валин и лизин, в гонадах кальмара – лизин, треонин, лейцин, в мясе рапаны, кроме того, отмечено высокое содержание серусодержащих аминокислот. По содержанию незаменимых аминокислот мясо рапаны, гонады кальмара и молоки превосходят мясо мидий.

Характерной особенностью беспозвоночных и отходов их разделки является наличие таурина, обладающего широким спектром биологического действия [Ярцев и др., 1975].

Содержание таурина в образцах достаточно высоко – от 2,3 г/100 г в мясе рапаны до 6,54 г/100 г белка в беломорских мидиях (см. табл. 2).

Все виды исследованного сырья характеризуются относительно низким содержанием липидов (за исключением гонад кальмара, содержание липидов в исследованных видах сырья не превышает 4,0%) и высоким содержанием ПНЖК (табл. 4), в т.ч. незаменимых – эйкозапентаеновой (C_{20:5}) и докозагексаеновой (C_{22:6}). Наиболее высокое содержание эйкозапентаеновой и докозагексаеновой кислот наблюдается в липидах гонад кальмара, что согласуется с литературными данными [Ржавская, 1976], наиболее низкое – в липидах азовских мидий.

Таблица 2. Аминокислотный состав сырья, г/100 г белка

Аминокислота	Отходы разделки гребешка	Мясо рапаны	Гонады кальмара	Молекулы	
				лососевых	карпа
Аспарагиновая	7,58	7,40	8,22	5,73	7,67
Треонин	3,96	2,92	4,78	3,61	3,28
Серин	4,00	3,74	4,34	4,05	5,39
Глутаминовая	10,27	11,89	13,16	5,66	7,54
Глицин	11,01	4,88	2,34	4,05	3,76
Аланин	3,84	5,91	5,08	3,33	4,90
Цистин	0,84	2,31	0,38	6,23	0,49
Валин	2,52	5,92	3,99	5,25	5,71
Метионин	0,89	3,32	0,63	0,94	1,25
Изолейцин	2,25	2,16	3,33	1,54	2,08
Лейцин	4,99	6,81	7,05	3,13	4,30
Тирозин	2,56	2,52	2,63	1,35	3,16
Фенилаланин	2,71	1,69	2,51	1,48	1,71
Лизин	4,45	5,94	6,97	4,24	7,22
Гистидин	1,12	1,02	1,88	1,00	1,19
Аргинин	5,45	7,09	4,50	13,67	4,87
Пролин	3,01	2,83	1,70	3,29	3,20
Таурин	4,52	2,30	5,95	не опр.	не опр.
Сумма	75,97	72,44	79,44	62,60	67,72

Наличие в сырье незаменимых жирных кислот предопределяет целесообразность использования исследованных видов сырья для получения БАД различного назначения.

Немаловажным с точки зрения указанного направления использования сырья является наличие в нем ряда биогенных макро- и микроэлементов (табл. 5). В первую очередь это касается содержания в сырье селена, железа, цинка, меди, марганца, играющих важную роль в активации ферментов антирадикальной защиты организма [Лобарева и др., 1995].

Таблица 3. Аминокислотный скор сырья

Незаменимые аминокислоты	Шкала ФАО/ВОЗ	Вареное мясо мидий		Гонады кальмара		Мясо рапаны		Отходы разделки гребешка		Молекулы карпа	
		в продукте	% к шкале	в продукте	% к шкале	в продукте	% к шкале	в продукте	% к шкале	в продукте	% к шкале
Изолейцин	4,0	2,71	68	3,33	83	2,16	54	2,25	56	2,08	52
Лейцин	7,0	4,45	64	7,05	100	6,81	97	4,99	71	4,30	61
Метионин+ цистин	3,5	2,49	71	1,11	32	5,63	161	1,73	49	1,74	50
Фенилаланин+ тирозин	6,0	5,33	89	5,24	96	4,21	70	5,27	88	4,87	81
Треонин	4,0	3,17	79	4,78	120	2,92	73	3,96	99	3,28	82
Валин	5,0	2,97	59	3,99	80	5,92	118	2,52	50	5,71	114
Лизин	5,5	4,85	88	6,97	127	5,94	108	4,45	81	7,22	131

Таблица 4. Жирнокислотный состав липидов сырья, % от суммы

Жирные кислоты	Мидии		Гонады кальмара	Мясо рапаны	Мидии азовские	Отходы разделки гребешка
	черноморские	беломорские				
C 14:0	3,34	2,16	2,05	3,78	2,98	2,25
C 16:1:ω7	9,71	10,88	5,01	8,15	7,87	1,46
C 16:0	13,87	17,78	-	3,12	18,29	3,89
C 16:4ω6	0,82	0,36	11,2	-	0,55	4,22
C 17:0	1,51	1,97	-	-	2,31	-
C 17:5ω3	3,09	-	1,25	0,83	0,14	1,47
C 18:0	2,62	2,70	4,34	2,14	3,08	2,10
C 18:1ω7ω9	5,69	7,36	6,86	27,8	4,70	4,62
C 18:2ω6	1,17	2,08	1,16	0,15	1,69	3,84
C 18:4ω6ω3	2,24	6,85	-	0,30	2,77	2,02
C 18:5	-	-	2,12	-	-	1,56
C 19:5ω3	-	-	-	-	0,10	7,00
C 20:1	5,06	7,07	14,04	18,9	4,88	4,19
C 20:2ω6	0,41	0,61	0,32	7,6	0,60	4,83
C 20:3ω3	-	-	0,14	-	0,16	3,05
C 20:4ω6ω3	2,18	1,76	-	2,2	3,28	4,04
C 20:5ω3	14,88	13,52	23,15	16,0	10,80	10,87
C 21:5ω3	0,30	1,04	0,30	-	0,19	-
C 22:1ω9	0,69	0,30	0,15	-	0,10	1,18
C 22:2ω5	-	-	-	-	-	4,32
C 22:5ω3	0,55	0,81	0,79	0,83	0,48	0,41
C 22:6ω3	7,98	10,79	12,0	5,18	6,86	1,57
C 23:0	-	-	-	-	1,11	1,35
C 24:2ω6	-	-	-	-	-	0,11
Неидентифиц.	23,44	1,63	16,32	5,16	26,44	29,65
Насыщ.	21,34	24,61	6,39	6,90	28,39	9,59
Мононенасыщ.	21,15	25,61	26,06	54,85	17,55	11,45
Полиненасыщ.	34,07	48,15	41,23	33,09	27,61	49,31

Содержание тяжелых металлов и пестицидов в исследованном сырье не превышает допустимых норм, регламентированных требованиями СанПиН 2.3.2.1078-01.

Результаты анализа сырья, определения биологической активности, доклинических и клинических испытаний гидролизатов послужили основанием для разработки основных требований к сырию, предназначенному для получения БАД: сырье должно содержать белок и углеводы в соотношении 3:1–6:1, содержание липидов не должно превышать 4–6 %, по количеству токсикантов (тяжелых металлов и хлорорганических соединений) соответствовать требованиям СанПиН 2.3.2.1078-01.

Этим требованиям соответствуют такие виды сырья, как гонады командорского кальмара, отходы разделки морского гребешка, мягкие ткани макры, мясо черноморской рапаны.

Биологическая активность БАД из указанных видов сырья соответствует, а по некоторым показателям превосходит биологическую активность МИГИ-К ЛП. Активность БАД из молкок и мяса азовских мидий ниже, чем у МИГИ-К ЛП, хотя в принципе и эти виды сырья можно использовать для получения БАД.

Таблица 5. Содержание макро- и микроэлементов в сырье, мг/100 г

Макро- и микроэлементы	Мидии		Гонады кальмара	Мидии азовские	Отходы разделки гребешка
	беломорские	черноморские			
Al	Не определяли		0,317	Не определяли	
Ba	–”–		0,033	–”–	
Ca	87,40	57,30	4,114	93,50	219,00
Cd	0,030	0,094	Не опред.	0,146	Не определяли
Cr	Не определяли	0,010	0,077	0,026	Не определяли
Cu	0,156	0,384	0,047	0,102	0,51
Mg	41,3	следы	26,81	53,60	26,00
Mn	0,730	1,320	0,145	3,510	0,150
Mo	Следы	Следы	Следы	Следы	Следы
Ni	0,042	0,099	0,063	0,029	Не обнар.
Pb	Не обнар.	0,005	Не обнар.	Не обнар.	Не обнар.
Sr	–”–	Не обнар.	Не обнар.	Не обнар.	Не обнар.
Ti	Не определяли		0,023	Не определяли	
V	–”–		0,036	–”–	
Zn	2,66	7,32	16,73	10,50	10,01
Zr	Не определяли		0,047	Не определяли	
Co	Не обнар.	0,037	Не обнар.	Не обнар.	Не обнар.
Fe	15,700	17,3	2,916	2,49	6,80
K	48,70	Следы	257,1	41,6	70,00
B	Не определяли		0,865	Не определяли	
Na	350	340	1775	150	250
Li	Не обнар.	Не обнар.	Не обнар.	Не обнар.	0,040
P	170	145	129,1	120	20
Hg	Не обнар.	Не обнар.	Не обнар.	0,002	Не обнар.
Se	0,1411	0,1778	0,0358	Не определяли	0,013

Выход БАД по разработанной нами технологии в среднем составляет 85–90% от массы сырья. В образцах БАД, так же как и в исходном сырье, содержатся все незаменимые аминокислоты, таурин, ПНЖК, макро- и микроэлементы, а кроме того – биологически активные компоненты, образующиеся в технологическом процессе: меланоидины, олигопептиды, в т.ч. дипептид карнозин, β-аланин и др.

Технология БАД из гидробионтов является безотходной, поскольку побочный продукт производства может служить эффективной биологически активной кормовой добавкой, что подтверждено опытами по применению побочных продуктов в пушном звероводстве и аквакультуре [Беседина и др., 1997; Патент РФ № 2097982].

На основании результатов проведенных опытов разработаны, утверждены и сертифицированы нормативные документы (ТИ, ТУ) “Гонады кальмара мороженые для промпереработки” ТУ 15-12-08-97, “Рапана черноморская живая для промпереработки” ТУ 9253-090-00472124-99, “Мясо черноморской рапаны мороженое” ТУ 9265-093-00472124-99.

Выводы

На основании анализа химического состава сырья обоснована целесообразность использования гидробионтов и отходов их разделки для получения комплексных БАД, содержащих в своем составе заменимые и незаменимые аминокислоты, ПНЖК, биогенные макро- и микроэлементы.

Разработаны требования к сырью для получения БАД, утверждена НД на три вида сырья.

Литература

- Асатиани В.С.* 1956. Методы биохимических исследований.– М.: Медгиз.– С. 258–259.
- Беседина Т.В., Коныхина Л.Н., Рехина Н.И., Новикова М.В. и др.* 1997. Мидиум – биологически активная кормовая добавка // Технология рыбных продуктов: Труды ВНИРО.– М.: Изд-во ВНИРО.– С. 189–198.
- ГОСТ 7636-85.* Рыба, морские млекопитающие, морские беспозвоночные и продукты их переработки. Методы анализа.– 141 с.
- Кизеветтер И.В.* 1973. Биохимия сырья водного происхождения.– М.: Пищевая промышленность.– С. 208–329.
- Лобарева Л.С., Денисов Л.Н., Якушева Е.О.* 1995. Витамины антиоксидантного действия и ревматические заболевания // Вопросы питания.– № 4.– С. 24–28.
- Патент РФ 2017439* “Продукт из мяса мидий и способ его получения”.
- Патент РФ № 2097982* от 10.12.02 “Кормовая добавка”.
- Ржавская Ф.М.* 1976. Жиры рыб и морских млекопитающих.– М.: Пищевая промышленность.– 470 с.
- Сафронова Т.М.* 1980. Аминосакхара промысловых рыб и беспозвоночных и их роль в формировании качества продукции.– М.: Пищевая промышленность.– С. 108.
- Тарусов Б.Н.* 1962. Первичные процессы лучевого поражения.– М.: Госатомиздат.– 214 с.
- Телегина Т.А., Давидяну С.Б.* 1995. Реакция Майяра: аминокарбонильные взаимодействия in vivo и меланоидины // Успехи биологической химии.– Т. 35.– Пущино: ОНТИ ПНЦ РАН.– С. 229–266.
- Тутельян В.А.* 1999. Пища XXI века : медико-биологические проблемы // Тезисы международного симпозиума “Жизнь в атомном мире”. М., 23–26 ноября.– С. 125–127.
- Шнейдерман С.И.* 1990. Углеводы промысловых беспозвоночных // Известия ВУЗов. Пищевая технология.– № 5.– С. 14–15.
- Эмануэль Н.М.* 1963. Первичные механизмы биологического действия ионизирующих излучений.– М.: Изд. АН СССР.– 73 с.
- Ярцев Е.И., Гольдберг Е.Д., Колесников Ю.А., Докишина Г.А.* 1975. Таурин (фармакологические и радиозащитные свойства).– М.: Атомиздат.– 156 с.
- Ates J.M., Bailey R.J., Mann J.* 1999. Analysis of furanone, pyranone and new heterocyclic colored compounds from sugar-glycine model Maillard system // J. Agr. Food Chem.– V. 47.– N. 2.– P. 438–443.
- Folch J., Lees M., Stanley g.h.s.* 1957. A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissues. / J. Biol. Chem.– V. 226.–P. 497–509.

УДК. 577.114:593.7

*А.В. Подкорытова, Е.А. Ковалева**

ВОДОРΟΣЛЕВЫЕ БИОГЕЛИ – ОСНОВА ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ ЛЕЧЕБНО-ПРОФИЛАКТИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Морские бурые водоросли содержат комплекс биологически активных веществ, используемых как в виде выделенных чистых компонентов, так и в составе натуральных водорослей. Биологическая активность компонентов водорослей, их свойства и применение (альгиновые кислоты, фукоидан, ламинаран, свободные аминокислоты, биогенные микроэлементы, йод и др.) описаны во многих публикациях и уже практически не требуют доказательств [Guven et al., 1990; Мирошниченко и др. 1996, 1998; Подкорытова, 2001; Подкорытова, Вишневская, 2003].

Наиболее известны свойства альгиновой кислоты и ее солей – альгинатов, получаемых из ламинариевых водорослей в промышленных масштабах и широко используемых в пищевой промышленности в качестве загустителя и стабилизатора пищевых систем при изготовлении рыбных, мясных, молочных, кондитерских продуктов. Технология получения альгинатов многостадийна, требует точного соблюдения режимов и параметров процесса, должна быть обеспечена высокоэффективным оборудованием, особенно на стадиях очистки альгинатных экстрактов и сушки продукта. С другой стороны, при использовании в качестве источника альгинатов ламинариевых водорослей, относящихся к пищевому сырью, получение из них неочищенных биогелей является альтернативой и позволяет решать многие проблемы, связанные с комплексным использованием сырья и обеспечением населения альгинатсодержащими продуктами.

В тканях водоросли альгиновая кислота находится в связанном состоянии с двух- и поливалентными металлами, преимущественно с кальцием. В связи с этим альгинаты в составе клеточных структур водоросли не обладают загущающими, вязкостными и структурообразующими свойствами [Богданов, Сафронова, 1993; Подкорытова др., 1996]. Изменить реологические свойства альгинатов в составе водоросли возможно методом их модификации и получения гелеобразного продукта, содержащего компоненты ламинарии со свойствами загустителя и структурообразователя, что и являлось целью данной работы.

Объекты и методы

В качестве основного объекта использовали двухлетнюю бурую водоросль семейства Laminariales ламинарию японскую *Laminaria japonica* Aresch, соответствующую требованиям технических условий ТУ 15-01 206-89.

*Филиал ДГАЭиУ, г. Находка

Исследования сырья и готовых продуктов проводили с использованием стандартных (ГОСТ 26185-84) и современных инструментальных методов. Аминокислотный анализ осуществляли на высокоскоростном анализаторе НІТАСНІ-835.

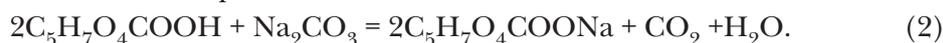
Содержание макро- и микроэлементов определяли методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии на приборе фирмы "Nippon Jarrel Ach", модель АА-855. Вязкость 0,2%-ного раствора альгината натрия и относительную молекулярную массу его определяли методом вискозиметрии на вискозиметре Освальда [Бурштейн, 1963], вязкость готовых продуктов – на ротационном вискозиметре Реотест-2 на измерительных цилиндрах с пределом измерений вязкости 0–380 Па·с.

Результаты и их обсуждение

При получении гелеобразного продукта из ламинарии сушеные водоросли (крупные куски и целые слоевища) очищали от механических примесей, тщательно промывали в воде, измельчали на волчке и подвергали обработке в 1%-ном растворе соляной кислоты для удаления катионов металлов, связывающих альгиновую кислоту водоросли в нерастворимый комплекс. Обработка водоросли в растворе кислоты модифицирует альгинаты водоросли, превращая их в кислую форму – альгиновую кислоту по реакции:



Затем измельченные водоросли тщательно промывали в воде от кислоты и подвергали обработке в слабощелочной среде, добавляя в систему воду в соотношении 1:1 (сырые водоросли:вода) и углекислый натрий до рН 8–9. При этом нерастворимая в воде альгиновая кислота в течение 2–3 ч при температуре 85–90°C растворяется в соответствии с реакцией:



Завершение реакции приводит к превращению альгиновой кислоты в альгинат натрия и образованию густой вязкой массы, содержащей клетчатку и другие компоненты водоросли. Полнота прохождения реакции образования альгината натрия в водорослевой массе зависит от нескольких факторов: во первых, необходимо выдержать соотношение натрия углекислого и сырой водоросли. Контролировали это соотношение поддержанием рН среды около 8,5 и по накоплению альгината натрия в водорослевой массе. Максимум накопления альгината натрия в водорослевой массе (2,1 % к массе сырой ламинарии) при выбранных условиях (ЖК 1:1; t = 90 °С; τ = 1,5 ч) происходит при концентрации углекислого натрия 10% к массе сушеной водоросли и рН среды 9 (рис. 1).

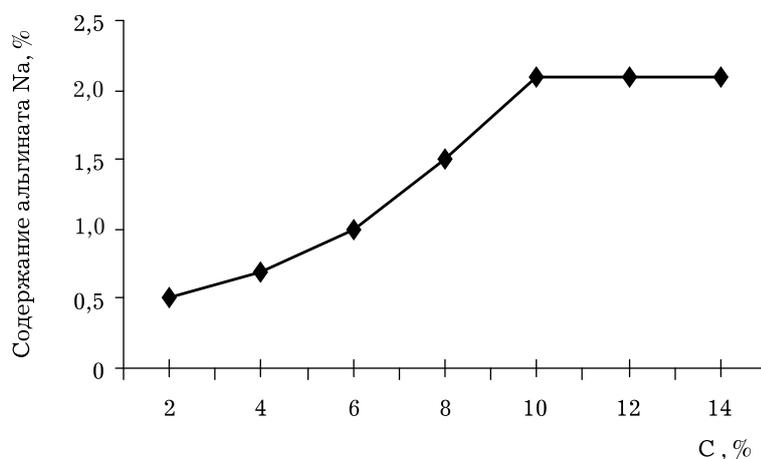


Рис. 1. Зависимость накопления альгината натрия в реакционной среде от концентрации углекислого натрия

Повышение концентрации щелочи нежелательно, так как из-за ее избытка она остается в готовом продукте, и при последующей нейтрализации уксусной или соляной кислотами образуется избыток уксуснокислых или солянокислых солей, повышающих содержание золы в продукте и создающих неприятные вкус, цвет и запах продукта.

С другой стороны, при попытке снизить рН среды ниже 7,0 ионообменные процессы в реакционной массе затормаживаются, растворение альгиновой кислоты прекращается (рис. 2, а).

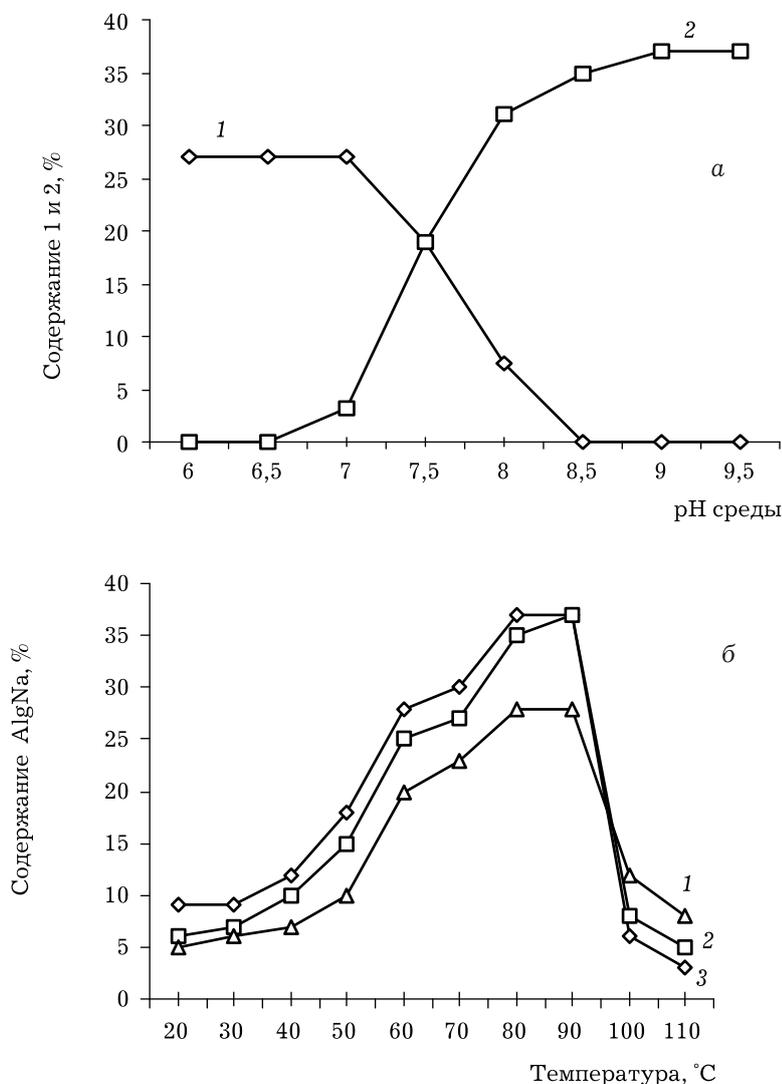


Рис. 2. Зависимость ионообменных реакций альгиновой кислоты от рН среды а (1 – альгиновая кислота; 2 – альгинат натрия) и температуры среды б (1 – 1,0 ч; 2 – 1,5 ч; 3 – 2,0 ч)

Увеличение рН до 7,5 приводит к сдвигу реакции обмена в сторону образования альгината натрия. При рН 8,5–9,0 альгиновая кислота полностью переходит в альгинат натрия, и завершаются ионообменные реакции альгиновой кислоты в реакционной массе (см. рис. 2, а).

При проведении этой реакции оказалось очень важным поддерживать температуру не выше 90 °С, так как ее превышение приводит к деструкции альгиновой кислоты, потере вязкости продукта и к уменьшению содержания альгината в продукте (см. рис. 2, б). Для получения более вязкой, устойчивой массы необходимо выдерживать температурный режим в пределах 85±5 °С.

Продолжительность обработки водоросли при повышенной температуре также влияет на содержание альгината натрия в водорослевом геле (см. рис. 2, б).

При обработке водоросли в течение 1 ч при температуре 85–90 °С содержание альгината натрия в геле составляет 27 %, а при обработке в течение 1,5–2 ч этот показатель достигает максимального уровня – 37 %.

Обработка измельченных водорослей в слабощелочной среде при рН 8,5–9, гидромодуле 1:1 (восстановленная, обработанная в кислоте водоросль : вода), температуре 85–90 °С в течение 1,5–2,0 ч обеспечивает полное превращение альгиновой кислоты в ее растворимую соль – альгинат натрия и приводит к получению густой, вязкой водорослевой массы зеленоватого цвета.

Нейтрализацию водорослевого биогеля целесообразно проводить раствором лимонной кислоты в процессе интенсивной гомогенизации до рН 7. При внесении лимонной кислоты в количестве 0,6% к массе продукт по консистенции представляет густую вязкую массу со слабокислым вкусом.

Для образования устойчивых альгинатных гелей добавляют в пищевые системы соли двухвалентных металлов. В результате взаимодействия альгинатов с ионами кальция могут формироваться гели с объемной ячеистой структурой и различными реологическими свойствами. Норма, при которой кальций с альгинатом образуют гель, зависит от рН среды и концентрации катионов кальция. Процесс гелеобразования происходит в несколько этапов:

- при небольшом содержании ионов кальция (около 1%) происходят сближение и ориентация молекул альгината;
- при увеличении дозировки кальция до 3–4% образуется гель;
- при передозировке кальция с сохранением других условий гелеобразования неизменными наблюдается образование крепких сгустков альгината кальция с отделением жидкости (синерезис).

В настоящее время в пищевой промышленности для создания структуры пищевых систем или их вкусовых качеств используют следующие соли кальция: лактат, цитрат, ацетат, карбонат, хлорид, глицерофосфат и ряд других [Малина, Юшина, 1997]. При этом отдают предпочтение трудно растворимым солям кальция. Используют цитрат кальция в пищевой композиции, в состав которой входит альгинат натрия, в присутствии лимонной кислоты образуется цитрат натрия, являющийся буфером реакции альгинатов с ионами кальция [Письменный, Колеснов, 1996]:



При наличии буфера в системе создаются условия контролируемого гелеобразования, приводящие к созданию устойчивых гелей, не подверженных синерезису [Постнова, 2004].

Теоретически для полного замещения ионов натрия в альгинате натрия на катионы кальция необходимо ввести 0,6 г цитрата кальция на 1 г альгината натрия.

Для получения водорастворимого водорослевого геля необходимо провести неполное замещение катионов натрия на катионы кальция.

Экспериментально установлено, что внесение 0,1 г цитрата кальция на 1 г альгината натрия в виде водной суспензии в процессе гомогенизации позволяет получить устойчивый гель с незначительными водорослевыми привкусом и запахом.

Для сохранения качества водорослевого биогеля были исследованы разные способы консервирования: термическая обработка, стерилизация, замораживание, сушка.

Для этого продукт фасовали в:

- жестяную банку № 6, закатывали и проводили термическую обработку при температуре от 70–110 °С;
- пакеты из полимерных материалов, запаивали под вакуумом. Упакованный продукт замораживали при температурах минус 10, 20 и 30 °С.

Сравнительные исследования реологических характеристик исходного продукта и биогеля, обработанного при разных температурах, показали, что термообработка водорослевой массы влияет на ее реологические свойства, определяемые вязкостью альгината натрия. Известно, что альгинатные растворы с повышением концентрации проявляют свойства Бингамова тела и их вязкость находится в степенной зависимости от молекулярной массы, концентрации и обратно пропорциональна температуре [Подкорытова и др., 1997].

Экспериментально установлено, что обработка биогеля при температуре не выше 90 °С оказывает незначительное влияние на его физико-химические свойства, вязкость продукта не изменяется и составляет 2,4–2,5 Па·с. Содержание альгиновой кислоты также практически не изменяется (табл. 1, рис. 3).

Таблица 1. Влияние температурной обработки на физико-химические характеристики водорослевого биогеля

Температура, °С	Продолжительность обработки, мин	Содержание сухих веществ, %	Содержание, % от массы сухих веществ		Вязкость, Па·с	Характеристика альгината натрия	
			клетчатки	альгиновой кты		молекулярная масса, кДа	вязкость 0,2%-ного р-ра, Па·с
20±5	–	4,2	6,4	27,6	2,5	76,0	4,2
70±5	40	4,1	6,4	27,6	2,4	75,0	4,2
80±5	40	4,1	6,3	27,2	2,4	75,0	4,1
90±5	40	4,1	6,3	27,4	2,3	74,0	4,2
105	20	3,9	5,1	12,7	0,9	7,0	1,6
110	20	3,9	5,7	12,7	0,9	6,9	1,5

Из водорослевого биогеля, обработанного в разных температурных условиях, и исходного были выделены альгинаты натрия в чистом виде с целью исследования вязкостных свойств их растворов и молекулярной массы. Результаты показали, что на реологические свойства водорослевого биогеля главное влияние оказывает состояние альгината в составе продукта (см. табл. 1).

Анализ кривых течения биогеля показал, что его предельное напряжение сдвига (ПНС) зависит от способа обработки и колеблется в широком диапазоне (см. рис. 3). При этом наименьшее напряжение сдвига наблюдается у биогеля, прошедшего термическую обработку при 110 °С, вследствие деструкции его основного компонента – альгината (см. рис. 3, кривая 4). Термическая обработка биогеля при температуре до 90 °С практически не снижает ПНС по сравнению с исходным.

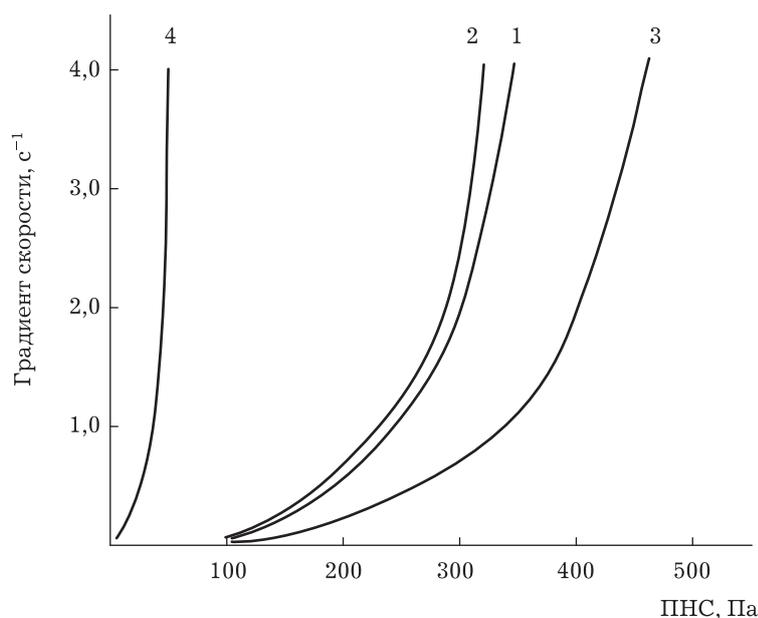


Рис. 3. Реологические свойства биогеля в зависимости от термической обработки:
 1 – исходный продукт ($t = 20 \pm 5$ °С); 2 – термически обработанный ($t = 80 \pm 5$ °С);
 3 – замороженный ($t = \text{минус } 20 \pm 5$ °С); 4 – термически обработанный ($t = 110$ °С)

Вязкость и молекулярная масса альгината, выделенного в чистом виде из водорослевого биогеля, также стабильны при температуре от 20 до 95 °С, обработка при температуре выше 100 °С приводит к его деструкции (см. табл. 1).

Термообработка продукта при температуре выше 95 °С, и особенно под давлением (стерилизация), приводит к резкой потере вязкости как самого продукта, так и выделенного альгината в связи с потерей агрегативной устойчивости геля, коллоидные частицы соединяются в крупные агрегаты, образуя плотный осадок — коагулят. Температурный режим более 100 °С разрушает структуру альгинатов, что приводит к резкому изменению реологических свойств и молекулярной массы.

Замораживание водорослевого биогеля проводили при температурах минус 10, 20 и 30 °С с последующим хранением в течение пяти месяцев при минус 18 °С. Процесс замораживания проходит в три периода: охлаждение, кристаллообразование и замораживание (рис. 4; табл. 2).

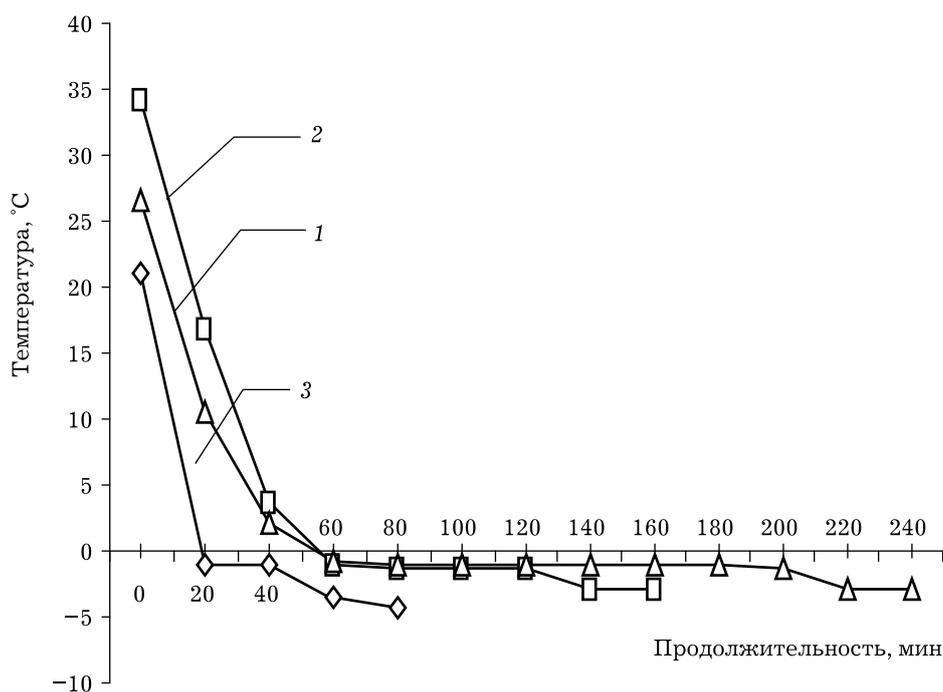


Рис. 4. Кривые процесса замораживания водорослевого биогеля при температуре: 1 – минус 10 °С; 2 – минус 20 °С; 3 – минус 30 °С

Таблица 2. Характеристики процесса замораживания биогеля

Температура, °С	Продолжительность периода, мин		Скорость замораживания, м/с
	охлаждения	кристаллообразования	
Минус 10	50	140	$0,2 \cdot 10^{-5}$
Минус 20	37	75	$0,5 \cdot 10^{-5}$
Минус 30	20	25	$1,8 \cdot 10^{-5}$

Установлена криоскопическая температура для водорослевого биогеля с содержанием сухих веществ 4–5% равная минус 1,1 °С. Скорость замораживания при температурах минус 10, минус 20 и минус 30 °С, соответственно, равна $0,2 \cdot 10^{-5}$; $0,5 \cdot 10^{-5}$; $1,8 \cdot 10^{-5}$ м/с (табл. 3). Потери воды при этом составляют 0,7%, 1,0 % и 2,0 %, соответственно, вязкость размороженного продукта несколько выше, чем исходного (см. табл. 3).

Изменение скорости замораживания в пределах от $0,2 \cdot 10^{-5}$ до $1,8 \cdot 10^{-5}$ м/с (см. табл. 2) приводит к некоторому повышению вязкости размороженного продукта (см. табл. 3).

Эффект стабилизации водорослевого геля обусловлен его коллоидно-химическими свойствами. В условиях низких температур под влиянием межмолекулярных сил альгинаты частично приобретают упорядоченное состояние, цепи молекул становятся достаточно гибкими и происходит более плотная их упаковка [Тагер, 1963; Постольски, Груза, 1978]. Вязкость размороженного биогеля, содержащего свободный альгинат натрия, несколько выше, чем вязкость исходного продукта, т.к. вследствие межмолекулярного взаимодействия удерживается свободная вода.

Таблица 3. Физико-химические свойства водорослевого биогеля после размораживания

Температура, °С	Содержание сухих веществ	Содержание, % от массы сухих веществ		Вязкость, Па·с	Характеристика, выделенного альгината натрия	
		клетчатки	альгиновой к-ты		молекулярная масса, кДа	вязкость 0,2%-ного р-ра, Па·с
Минус 10	4,1	6,3	30,2	3,0	76,0	5,4
Минус 20	4,2	6,3	30,2	3,5	76,0	6,3
Минус 30	4,3	6,3	30,4	4,0	76,0	8,9

С понижением температуры межмолекулярные силы альгинатов возрастают, что приводит к увеличению вязкостных характеристик готового продукта.

Таким образом, установлены режим замораживания водорослевого биогеля (температура минус 20 °С, скорость замораживания $0,5 \cdot 10^{-5}$ м/с) и его криоскопическая температура (минус 1,1 °С).

На основании исследований установлены режимы консервирования водорослевых биогелей, наиболее приемлемые для данного вида продукта – термическая обработка при температуре 85–90 °С в течение 40 мин, замораживание при температуре минус 18–20 °С.

Водорослевые биогели относятся к растительным пищевым продуктам. Сроки и режимы их хранения аналогичны таковым продуктов из наземных растений. Биогель мороженный хранится без изменения качества в течение восьми месяцев при температуре не выше минус 18 °С; укупоренный в банки – пять месяцев при температуре от минус 4 °С до плюс 4 °С.

Микробиологические исследования водорослевого биогеля, проведенные в процессе его хранения, показали его устойчивость в течение пяти–восьми месяцев в зависимости от способа обработки (табл. 4).

В течение хранения продукта происходит уменьшение количества мезофильных аэробных бактерий на один порядок, что закономерно при консервировании холодом и сушкой. Санитарно-показательные бактерии группы кишечной палочки и коли – формы в 1 г продукта отсутствовали. Ни в одной пробе изначально и в процессе хранения не были выявлены патогенные микроорганизмы: *Staphylococcus aureus* и *Salmonella*. Плесени при хранении продукта отсутствуют в 100 г.

Таблица 4. Численность гетеротрофных бактерий в биогеле в процессе хранения

Способ консервирования	МАФАНМ (кое/г) по срокам хранения, месяцы					
	0	1	3	5	8	12
Мороженный (-18°С)	$3,6 \times 10^1$	$1,8 \times 10^2$	$4,9 \times 10^2$	$1,2 \times 10^2$	$5,5 \times 10^1$	–
Укупоренный в банку	$4,4 \times 10^1$	$2,6 \times 10^2$	$5,8 \times 10^2$	$4,7 \times 10^2$	–	–
Сушенный	$3,2 \times 10^1$	$4,1 \times 10^2$	$5,6 \times 10^2$	$5,0 \times 10^2$	$4,8 \times 10^2$	$3,1 \times 10^1$

Водорослевый биогель содержит свободный альгинат натрия до 5 г на 100 г продукта, обладает высокой эмульгирующей способностью. Реологические свойства биогеля могут быть использованы при производстве соусов и десертных продуктов. Технология получения водорослевого биогеля и эмульсионных продуктов на его основе запатентована [Подкорытова и др., 1996]. Способ получения соусов включает следующие процессы: введение вкусовых компонентов в биогель, гомогенизация, пастеризация, фасовка.

Наиболее приемлемые рецептуры изготовления соусов и десертных продуктов показаны в табл. 5. После смешивания компонентов их гомогенизируют в течение 25 мин. Затем готовые продукты фасуют.

Таблица 5. Рецептура приготовления пищевых продуктов на основе водорослевого биогеля, г на 100 г продукта

Компоненты	Соус		Пюре “Изумрудное”
	“Ламинариевый”	“Новинка”	
“Ламиналь”	39,9	40,4	65,3
Растительное масло	19,9	10,1	–
Яичный порошок	13,3	10,1	–
Сахар	1,5	1,7	32,7
Глутаминат натрия	0,5	0,4	–
Соль	0,2	1,0	–
Лимонная кислота	0,8	–	0,7
Томатная паста	–	18,1	–
Перец красный	–	0,1	–
Вода	23,9	18,1	1,3

Примечание. Соусы сметанообразной консистенции с вкраплениями частиц водоросли, с приятным вкусом и запахом. Цвет соуса “Ламинариевого” белый с зеленоватыми вкраплениями, соуса “Новинка” – темно-красный. Пюре “Изумрудное” имеет желеобразную консистенцию, зеленоватый цвет, кисло-сладкий вкус и приятный запах.

Рекомендуется использовать соусы в качестве приправы к салатам, а также к мясным и рыбным блюдам, пюре “Изумрудное” – в качестве самостоятельного десертного продукта и для приготовления коктейлей. Химический состав биогеля “Ламиналь” и продуктов на его основе показан в табл. 6.

В связи с тем, что водорослевый биогель “Ламиналь” содержит альгинат натрия в свободном состоянии и на основании заключения Института Питания РАМН был разрешен к применению в качестве добавки к пище, проведены клинические испытания кафедрой педиатрии Владивостокского медицинского университета под руководством д-ра мед.наук, проф. Мирошниченко В.А.

Пастообразный продукт “Ламиналь” назначали в натуральном виде или с вкусовыми добавками за 30–40 мин до еды 3–4 раза в день в зависимости от выраженности заболеваний. Его применяли для профилактики и лечения детей и взрослых, страдающих хроническим колитом с сопутствующими заболеваниями, такими как дискинезия желчевыводящих путей, гастрит, гастродуоденит, язвенная болезнь двенадцатиперстной кишки, хронический гепатит, аллергии, различные формы иммунодефицитов.

В результате проведенных исследований установлены антимикробные свойства “Ламиналя”, способность создавать мукоидную защиту, а также связывать и выводить токсичные вещества.

Установлены спазмолитические, антисептические, антимикробные, противовоспалительные свойства альгинатсодержащих продуктов. Альгинат в составе биогеля “Ламиналь” оказывает обволакивающее действие и способствует значительному ослаблению патологических рефлексов, в том числе болевых, особен-

но при введении биогеля натошак, за 30–40 мин до еды. Поступление в желудочно-кишечный тракт альгината натрия в составе биогеля “Ламиналь” и смешивание с соляной кислотой желудочного сока создают условия для образования гелевой структуры, которая покрывает слизистую по типу желудочной повязки, а также регулирует деятельность рН рецепторов, связывая H^+ ионы и препятствуя их выходу в желудок. Ежедневный прием 50 г биогеля “Ламиналь” в течение 15–30 дней показал значительное улучшение состояния и функций желудочно-кишечного тракта и других показателей здоровья (табл. 7).

Таблица 6. Химический состав биогеля “Ламиналь” и продуктов на его основе, % на сухое вещество

Продукт	Вещества		Сумма органических веществ	В том числе					Йода
	сухие	минеральные		альгината	маннита	фукоидана	клетчатки	белка (N×6,25)	
Биогель “Ламиналь”	4,5	23,3	76,7	47,3	3,8	1,72	6,4	6,8	0,001
Соус “Ламинариевый”	15,6	30,1	69,9	19,4	2,0	1,2	3,1	6,5	0,001
“Новинка”	14,8	30,4	69,6	19,8	2,0	1,2	4,3	6,6	0,01
Пюре “Изумрудное”	20,3	29,3	70,7	22,5	2,6	1,4	5,6	6,1	0,001

Таблица 7. Терапевтическая эффективность лечения биогеелем “Ламиналь” хронических заболеваний кишечника

Показатели	Количество	
	абс. (69 чел.)	%
Значительное улучшение	54	78,3
Улучшение	13	18,8
Без перемен	2	2,9

Дальнейшие наблюдения за состоянием здоровья людей, принимавших биогель “Ламиналь”, показали, что частота обострений через год после проведения лечения снизилась до 26%, в то время как в контрольной группе, получавшей обычное лечение, частота обострений составила 80%. Отмечалось значительное улучшение процессов регенерации и репарации кожи и слизистых.

После первого курса лечения биогеелем “Ламиналь” наблюдались нормализация показателей клеточного иммунитета и тенденция к выравниванию гуморального иммунитета. Больные, получавшие антибиотики в комплексе с биогеелем “Ламиналь”, имели меньше осложнений химиотерапии или вовсе их не имели, т.к. альгинат натрия и другие биологически активные вещества, входящие в его состав, активно участвуют в обменных процессах и выводят из организма токсины и избыток лекарственных средств.

Таким образом, включение биогеля “Ламиналь” в комплексную терапию позволяет купировать симптомы острого воспаления, интоксикации и диспепсический синдром, ускорить процессы регенерации слизистой оболочки желудочно-кишечного тракта, энтероколита, колита. Появляется возможность уменьшить дозировки антибактериальной терапии и сократить их прием на два–три дня.

Выводы

Разработан способ получения водорослевого биогеля “Ламиналь” из бурых морских водорослей. Установлены режим замораживания водорослевого биогеля “Ламиналь” (температура минус 18–20 °С, скорость замораживания $0,5 \cdot 10^{-5}$ м/с) и его криоскопическая температура (минус 1,1 °С).

Предложены режимы консервирования биогеля “Ламиналь”, наиболее приемлемые для данного вида продукта – термическая обработка при температуре 85–90 °С в течение 40 мин, замораживание при температуре минус 18–20 °С.

Предложены способы и рецептуры получения соусов для рыбных и мясных продуктов, а также десертных.

На основании клинических испытаний водорослевого биогеля “Ламиналь” разработаны рекомендации по его применению для профилактики и лечения гастроэнтерологических заболеваний.

Литература

- Богданов В.Д., Сафронова Т.М.* 1993. Структурообразователи в технологии рыбных продуктов.– М.: Изд-во ВНИРО.– 172 с.
- Бурштейн А.И.* 1963. Методы исследования пищевых продуктов. Киев: Госмедиздат УССР.– С. 59–61.
- Малина В.П., Юшина Е.А.* 1997. Содержание кальция в консервах для детского питания // Пищевая промышленность.– № 3.– С. 62–63.
- Мирошниченко В.А., Янсон Т.Я., Устименко О.А и др.* 1996. Применение биологически активных веществ (БАВ) морских гидробионтов в гастроэнтерологической практике // Рег.ассамблея “Здоровье населения Дальнего Востока”. Владивосток: Уссури.– С. 112–113.
- Мирошниченко В.А. и др.* 1998. Дифференцированный подход к выбору тактики лечения гастродуоденальной патологии с применением биологически активных веществ морских гидробионтов // Новые биомедицинские технологии с использованием биологически активных добавок: Сборник материалов Российской научной конференции.– С. 146–150.
- Письменный В.В., Колеснов А.Ю.* 1996. Применение солей лимонной кислоты // Пищевая промышленность.– № 2.– С. 12–13.
- Подкорытова А.В.* 2001. Лечебно-профилактические и биологически активные добавки из бурых водорослей // Рыбное хозяйство.– № 1.– С. 51–52.
- Подкорытова А.В., Аминина Н.М., Соколова В.М.* 1996. Лечебно-профилактические и структурообразующие продукты из бурых водорослей // Рыбное хозяйство.– № 5.– С. 63–64.
- Подкорытова А.В., Аминина Н.М., Ковалева Е.А.* 1996. Способ получения пищевого полуфабриката из ламинарии японской // Пат. РФ № 204165 . Оpubл. 20.08.96. Б.И. № 23.
- Подкорытова А.В., Соколова В.М., Вишневская Т.И.* 1997. Реологические свойства альгинатсодержащих пищевых систем / Известия ТИНРО. Технология и биотехнология гидробионтов.– Т. 120.– Владивосток.– С. 219–223.
- Подкорытова А.В., Вишневская Т.И.* 2003. Морские бурые водоросли – естественный источник йода / Парафармацевтика.– Фармацевтический бюлл.– № 2.– С. 22–23.– № 3.– С. 18–19.
- Постнова И.В.* 2004. Формирование и физико-химические свойства гомогенных альгинатных гелей // Автореф. дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук.– Владивосток.– 24 с.
- Постольски Я., Груза З.* 1978. Замораживание пищевых продуктов.– М.: Пищевая промышленность.– 606 с.
- Тагер А.А.* 1963. Физико-химия полимеров.– М.: ГНТИ химической литературы.– 528 с.
- Givner K.C., Givener B., Guler E.* 1990. Pharmacological activities of marine algae // Introduction to Applied Phycology, SPB Academic Publishing by The Hague. The Netherlands.– P. 67–92.

УДК 668.393.59

О.И. Ретина, Е.А. Муравьева, А.В. Подкорытова

ДИНАМИКА ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРОМЫСЛОВЫХ БУРЫХ ВОДОРΟΣЛЕЙ БЕЛОГО МОРЯ

Введение

Прибрежная зона Белого моря плотно заселена донными макрофитами, росту и развитию которых способствуют относительная мелководность моря, подходящий для прикрепления субстрат (валуны, камни), отсутствие сильного волнения, особенно в заливах, достаточная освещенность в поверхностных слоях воды, обилие питательных солей, аэрация воды. Водоросли располагаются в литорали и сублиторали до глубины 25–30 м, а зона массового развития находится на глубинах 10–15 м [Возжинская и др., 1971]. Промысловыми видами бурых водорослей Белого моря являются 2 вида ламинариевых: *Laminaria saccharina* (L.) Lamour. и *Laminaria digitata* (Hunds.) Lamour. и два вида фукусовых: *Fucus vesiculosus* L. и *Ascophyllum nodosum* (L.) Le Jolis.

Морские водоросли — источник получения уникальных биологически активных соединений, и практически все продукты, получаемые из них, обладают биологической активностью. Знание химического состава водорослей в зависимости от времени заготовки дает возможность рационально организовать их добычу и переработку в период наибольшего содержания ценных веществ. Уточнение сроков заготовки водорослей обеспечивает благоприятные условия для сохранения существующих запасов водорослей и их рационального использования.

Цель работы — изучение сезонной динамики химического состава бурых водорослей Белого моря в течение заготовительного сезона и их сравнительная характеристика.

Материалы и методы

В качестве объектов исследований использовали промысловые виды бурых водорослей Белого моря: *L. saccharina*, *L. digitata*, *F. vesiculosus* и *A. nodosum*.

Образцы для исследований отбирали из биологической пробы один раз в месяц (с июня по сентябрь 2002 г.) в Соловецкой салме Белого моря. Водоросли очищали от песка, камней, обрастателей, промывали в морской воде и высушивали в естественных условиях. Среднюю пробу сушеных водорослей измельчали до частиц размером 3,0–0,25 мм.

В воздушно-сухих образцах водорослей определяли содержание воды, золы, общего азота, маннита, альгиновой кислоты, йода стандартными методами по ГОСТ 26185-84. Определение ламинарана и фукоидана осуществляли с помощью ГЖХ на хроматографе Hewlett-Packard 5890 с пламенно-ионизационным детектором и интегратором 3393А с использованием капиллярной колонки Ultra-1

(25 м × 0,2 мм, слой поперечно сшитого метилсиликона толщиной 0,33 мкм) в токе азота при градиенте температур от 175 до 290 °С со скоростью 10°/мин [Усов, 2001].

Результаты и их обсуждение

Анализ химического состава ламинариевых и фукусовых водорослей Белого моря показал, что в составе углеводных компонентов преобладает альгиновая кислота – структурный полисахарид, который имеет основное значение при переработке макрофитов (табл. 1, 2).

Таблица 1. Сезонные изменения химического состава ламинариевых водорослей Белого моря *Laminaria saccharina* и *Laminaria digitata*

Дата отбора проб	Массовая доля, % к абсолютно сухому веществу					
	зола	белка	альгиновой кислоты	маннита	йода	ламинарана
<i>Laminaria saccharina</i>						
15.06.02	28,04	–	21,34	21,71	0,10	–
01.07.02	24,60	5,54	20,49	22,07	0,10	6,50
15.07.02	24,51	–	20,30	20,13	0,15	–
01.08.02	19,57	3,70	19,01	20,44	0,10	16,95
15.08.02	20,02	–	19,11	18,28	0,11	–
01.09.02	19,98	3,40	20,02	20,42	0,11	18,09
<i>Laminaria digitata</i>						
15.06.02	30,68	–	22,48	16,52	0,23	–
01.07.02	28,05	7,08	21,87	25,68	0,12	5,40
15.07.02	27,03	–	22,97	23,28	0,15	–
01.08.02	19,18	4,78	22,62	22,95	0,12	10,21
15.08.02	21,27	–	21,63	23,05	0,17	–
01.09.02	18,60	3,59	22,72	21,86	0,12	14,30

В процессе роста и развития водорослей происходят заметные изменения их химического состава: от июня к августу уменьшается содержание минеральных веществ, при этом возрастает количество углеводных компонентов. Наиболее заметные изменения с минеральными веществами происходят у ламинариевых водорослей: их содержание уменьшается от 28–30% в июне до 18–19% в сентябре, что закономерно приводит к возрастанию общего содержания органических веществ в водорослях от 70–72 до 81–82%.

Колебания в содержании минеральных веществ у фукусовых водорослей аналогичны таковым в ламинариевых и составляют 2–3%, показывая общую тенденцию к уменьшению зола с 19–21,5% в июне до 17,9–18,2% в сентябре (см. табл. 2).

В сумме органических веществ наибольший процент приходится на долю альгиновой кислоты, при этом колебания в ее содержании у ламинариевых водорослей незначительны – 2–3% (см. табл. 1), а у фукусовых водорослей, особенно у *A. nodosum*, они носят более выраженный характер и составляют 2–7% (рис. 1).

Полученные данные подтверждают представление о том, что альгиновая кислота накапливается в бурых водорослях в летне-осенний период [Барашков, 1972; Rossel, Srivastava, 1984; Подкорытова, Суховеева, 2002] и именно в это время водоросли являются наиболее ценным сырьем для получения альгинатов.

Бурые водоросли синтезируют значительное количество низкомолекулярных углеводов. Основной из них – многоатомный спирт маннит, выполняющий функцию запасного вещества в синтезе структурных элементов клеточных стенок водорослей [Барашков, 1972]. Содержание маннита в *L. saccharina* и *L. digitata* – показатель довольно стабильный в течение всего летнего сезона с некоторым увеличени-

ем его концентрации к осени до 20–23% у *L. digitata* и до 19–20% у *L. saccharina* (см. табл. 1). Колебания в содержании маннита в фукусовых водорослях Белого моря незначительны и составляют 1–4% в течение всего летнего сезона.

Таблица 2. Сезонные изменения химического состава фукусовых водорослей Белого моря *Fucus vesiculosus* и *Ascophyllum nodosum*

Дата отбора проб	Массовая доля, % к абсолютно сухому веществу						
	зола	белка	альгиновых кислот	маннита	йода	ламинарана	фукоидана
<i>Fucus vesiculosus</i>							
01.06.02	19,42	8,58	29,13	9,85	0,018	1,5	13,4
15.06.02	21,02	–	29,38	8,48	0,017	–	–
01.07.02	20,89	7,36	28,85	8,20	0,027	1,8	13,2
15.07.02	23,83	–	28,60	7,60	0,024	–	–
01.08.02	23,14	4,31	29,00	7,23	0,021	1,5	13,3
15.08.02	22,66	–	31,51	6,37	0,022	–	–
01.09.02	21,16	3,66	28,53	5,75	0,020	3,4	16,5
15.09.02	21,20	–	29,19	6,23	0,019	–	–
01.10.02	17,90	–	29,96	7,81	0,018	–	–
<i>Ascophyllum nodosum</i>							
01.06.02	21,53	8,30	30,42	6,58	0,037	2,0	11,4
15.06.02	20,66	–	32,90	6,68	0,033	–	–
01.07.02	23,72	7,39	33,02	6,74	0,037	1,6	10,4
15.07.02	21,10	–	33,80	5,53	0,045	–	–
01.08.02	17,64	5,03	29,46	6,27	0,040	2,7	10,0
15.08.02	19,11	–	31,64	5,10	0,040	–	–
01.09.02	16,20	4,06	32,22	6,17	0,045	5,5	11,5
15.09.02	18,78	–	36,72	7,10	0,045	–	–
01.10.02	18,21	–	33,25	5,85	0,045	–	–

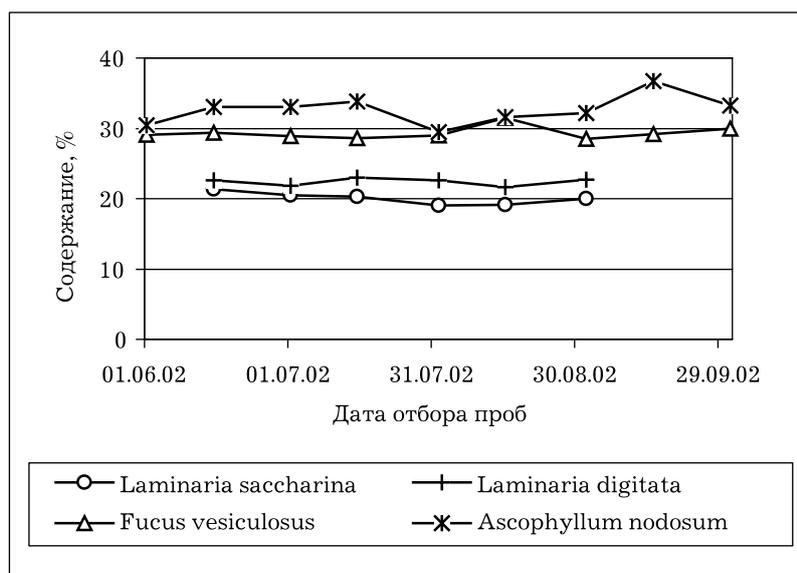


Рис. 1. Сезонные изменения содержания альгиновой кислоты в бурых водорослях Белого моря

У *F. vesiculosus* содержание маннита колеблется в пределах от 5,7 до 9,9%, а у *A. nodosum* – 5,1–7,1% (см. табл. 2). В целом ламинариевые водоросли отличаются более высоким содержанием маннита по сравнению с фукусовыми. В среднем содержание маннита в ламинариевых в 4–5 раз больше, чем в фукусовых (см. табл. 1, 2). При этом отмечается интересная тенденция к увеличению содержания маннита в ламинариях в начале июля, а затем некоторому его снижению к середине июля, что, вероятно, связано с использованием маннита растением для синтеза структурных полисахаридов (рис. 2).

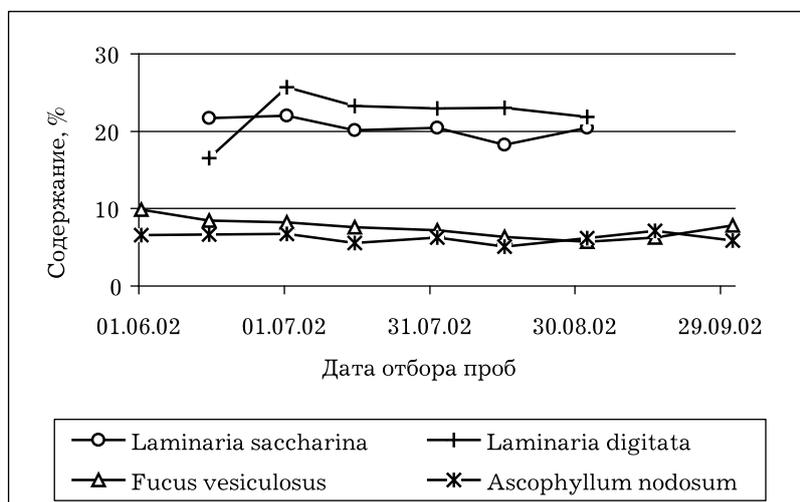


Рис. 2. Сезонные изменения содержания маннита в бурых водорослях Белого моря

В процессе роста и развития бурых водорослей в них накапливается ламинаран, выполняющий функции запасного вещества. Это низкомолекулярный полисахарид, молекулярная масса которого колеблется в пределах 3500–5300 Да. Содержание его в водорослях варьирует от 2 до 20% в зависимости от вида [Звягинцева и др., 1998]. Что касается ламинарана бурых водорослей Белого моря, то его динамика для ламинариевых и фукусовых водорослей одинаково показывает его увеличение к концу лета в 2–3 раза (рис. 3). Больше содержание ламинарана определено у ламинариевых водорослей: к сентябрю его количество у *L. saccharina* достигает 18,1%, у *L. digitata* – 14,3%. В первую очередь это связано с тем, что ламинаран выполняет у них функцию запасного питательного вещества. В фукоидах содержание ламинарана незначительно и его максимум составляет 5,5% (см. табл. 1, 2 и рис. 3).

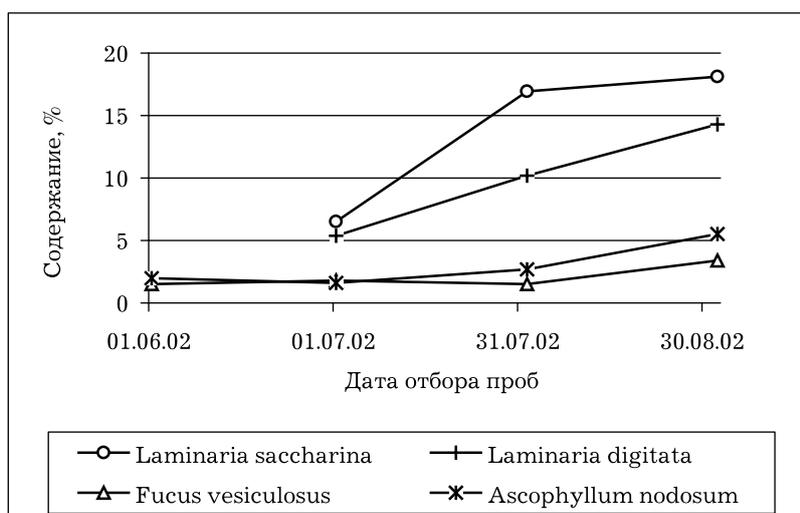


Рис. 3. Сезонные изменения содержания ламинарана в бурых водорослях Белого моря

Фукусовые водоросли в настоящее время интенсивно используются при изготовлении биологически активных добавок (БАД) в связи с тем, что они синтезируют сульфатированные полисахариды, называемые фукоиданами, главным мономером которых является L-фукоза [Painter, 1983]. Эти биополимеры проявляют разнообразную биологическую активность: антикоагулянтную, противовирусную, противоязвенную, противовоспалительную, противоопухолевую и др. В ламинариевых водорослях содержится 3–4% фукоидана. Более подробно нами было изучено его содержание в фукусовых водорослях, рассматриваемых в качестве основного источника этого ценного полисахарида. В *F. vesiculosus* отмечено более высокое содержание фукоидана (от 13,4 до 16,5%) с некоторым повышением его ближе к осени (рис. 4). В *A. nodosum* отмечено более стабильное содержание этого полисахарида в пределах 10,0–11,5%. Эти данные о содержании фукоидана показывают возможность комплексного использования фукусовых водорослей с целью получения экстракта, содержащего биологически активное вещество – фукоидан в комплексе с другими БАВ.

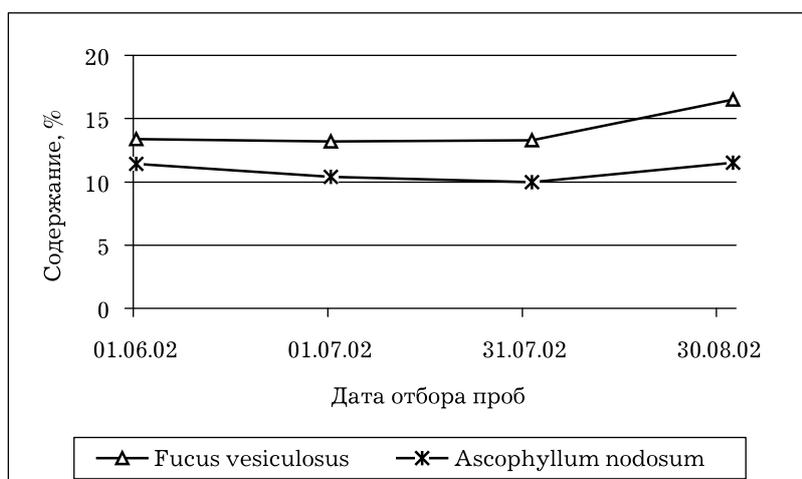


Рис. 4. Сезонные изменения содержания фукоидана в фукусовых водорослях Белого моря

По содержанию белка ламинариевые и фукусовые водоросли Белого моря отличаются друг от друга незначительно, при этом прослеживается общая тенденция в изменении содержания белка – максимум в июне и значительное уменьшение к сентябрю (см. табл. 1, 2). Это, вероятно, связано синтезом белка в весенние месяцы, когда наиболее активно протекают ростовые процессы [Аминина, Подкорытова, 1992]. В бурых водорослях наибольшее содержание белка обнаруживают в конце весны и в начале лета, а затем ярко просматривается его уменьшение в несколько раз в конце лета – начале осени, что связывают с физиологическим состоянием водорослей [Крупнова, Подкорытова, 1985] и снижением содержания свободных аминокислот в результате созревания спороносной ткани [Подкорытова, 1980].

Содержание йода в водорослях – показатель, определяющий ценность сырья как естественного источника этого элемента, необходимого для нормального функционирования организма человека. Содержание йода у ламинариевых в среднем в 2–3 раза выше, чем у фукоидов (см. табл. 1, 2), и максимально составляет 0,23% у *L. digitata* в середине июня. У *F. vesiculosus* максимум содержания йода приходится на июль, у *A. nodosum* – на август (рис. 5).

В соответствии с требованиями ФС 42-1289-79 «Медицинская крупка» на водорослевое сырье, используемое в качестве йодсодержащего компонента, содержание йода регламентируется на уровне не менее 0,1% в расчете на сухое вещество. По этому показателю фукусовые водоросли не соответствуют требованиям ФС, так как содержание йода в них колеблется в пределах 0,01–0,04%. Однако вследствие высокого содержания фукоидана ценность этого сырья не вызывает сомне-

ния, особенно для получения препаратов, содержащих фукоидан и другие биологически активные компоненты, в том числе и йод. Экстракты, полученные из фукусовых Белого моря, показали высокую устойчивость к действию микроорганизмов, высокое содержание микроэлементов, особенно калия, магния, а медико-биологические испытания — возможность их использования в качестве биологически активной добавки [Репина, 2002].

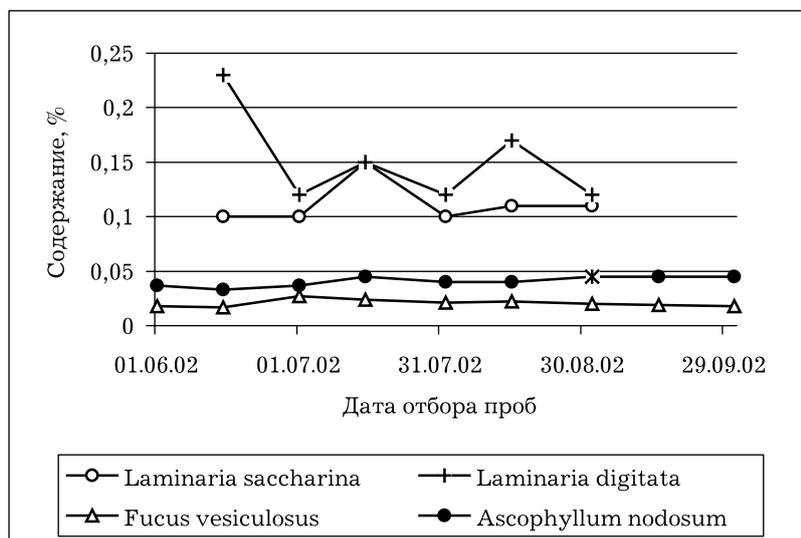


Рис. 5. Сезонные изменения содержания йода в бурых водорослях Белого моря

Выводы

Проведенные нами исследования позволили выявить определенные закономерности в накоплении биологически активных веществ бурыми водорослями Белого моря в процессе их роста.

Результаты показали, что из всех углеводных компонентов наибольшим количественным изменениям подвержены запасные вещества ламинариевых водорослей – ламинаран и маннит, а содержание альгиновой кислоты и фукоидана претерпевает в течение летнего сезона лишь небольшие колебания.

У фукусовых водорослей изменения содержания запасных веществ носят менее постоянный характер, чем у ламинариевых, что определяется внешними условиями их обитания на литорали по сравнению с таковыми в сублиторали.

Анализ химического состава бурых водорослей Белого моря показал, что они являются ценными источниками альгиновой кислоты, причем в фукусовых водорослях Белого моря альгиновой кислоты обнаружено больше, чем в ламинариевых.

Фукусовые водоросли (*F. vesiculosus* и *A. nodosum*) Белого моря вследствие высокого содержания фукоидана являются перспективным сырьем для получения этого биологически активного полисахарида.

При оценке бурых водорослей Белого моря как сырья для извлечения полисахаридов необходимо учитывать сезонную динамику их химического состава с точки зрения максимального содержания полисахаридов и на основании этих данных устанавливать период добычи.

Литература

- Аминина Н.М., Подкорытова А.В.** 1992. Сезонная динамика химического состава *Laminaria japonica* Aresh., культивируемой у берегов Приморья // Растительные ресурсы.– Т. 28.– № 3.– С. 137–139.
- Барашков Г.К.** 1972. Сравнительная биохимия водорослей. М.: Пищевая промышленность.– 336 с.
- Возжисинская В.Б. и др.** 1971. Промысловые водоросли СССР (справочник). М.: Пищевая промышленность.– 269 с.
- Звягинцева Т.Н., Сова В.В., Бакунина И.Ю., Сундукова Е.В. и др.** 1998. Морские организмы как источники биологически активных полисахаридов, полисахаридгидролаз с уникальной специфичностью их ингибиторов // Химия в интересах устойчивого развития.– № 6.– С. 417–426.
- Крупнова Т.Н., Подкорытова А.В.** 1985. Морфобиологические группы *Laminaria japonica* Aresch. и их биохимические особенности // Растительные ресурсы.– Т. 21.– Вып. 2.– С. 210–216.
- Подкорытова А.В.** 1980. Динамика некоторых свободных аминокислот ламинарии японской в процессе роста и созревания репродуктивной ткани // Исследования по технологии новых объектов промысла. – Владивосток: ТИНРО.– С. 53–57.
- Подкорытова А.В., Суховеева М.В.** 2002. Распределение, химический состав и использование ламинариевых водорослей дальневосточных морей // Материалы Международной конференции “Морские прибрежные экосистемы: водоросли, беспозвоночные и продукты их переработки”.– М.: Изд-во ВНИРО.– С. 174–182.
- Ретина О.И.** 2002. Макрофиты белого моря: основные направления биохимических исследований и технологических разработок / Материалы Международной конференции “Морские прибрежные экосистемы: водоросли, беспозвоночные и продукты их переработки”.– М.: Изд-во ВНИРО.– С. 183–186.
- Усов А.И., Смирнова Г.П., Клочкова Н.Г.** 2001. Полисахариды водорослей. Полисахаридный состав бурых водорослей Камчатки // Биоорганическая химия.– Т. 27.– № 6.– С. 444–448.
- Painter T.J.** 1983. In The Polysaccharides; Aspinall, G.O., Ed. Algal polysaccharides. Academic Press: New York.– V. 2.– P. 195–285.
- Rossel K.G., Srivastava L.M.** 1984. Seasonal variation in the chemical constituents of the brown algae *Macrocystis integrifolia* and *Nereocystis luetkeana* // Can.F.Bot.– V. 62.– P. 2229–2236.

УДК 577.115:664.951.014

*Н.Н. Сидоров, В.М. Белоцерковец, В.А. Терентьев***ЭКСТРУЗИОННЫЕ ПРОДУКТЫ С БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ ДОБАВКАМИ ИЗ ГИДРОБИОНТОВ**

В настоящее время население нашей страны, в особенности в зонах экологической напряженности, не обеспечено полноценным питанием, наблюдается дефицит нутриентов (биологически активных веществ) – витаминов, микроэлементов, эссенциальных компонентов липидной природы, что приводит к развитию сердечно-сосудистых заболеваний, снижению иммунного статуса организма. Решением данной проблемы является получение новых видов продуктов с добавками эссенциальных природных элементов лечебно-профилактической направленности, в том числе продуктов переработки гидробионтов. Экструзионная технология позволяет получать новые готовые формы продуктов в легкоусвояемой форме с введением в них биологически активных добавок водорастворимой и липидной природы [Толстогузов, 1987].

Процесс получения экструзионных продуктов заключается в воздействии температуры (до 150 °С) и давления (до 100 атм) на белковое сырье, которое при этих условиях превращается в гомогенную пластическую вязкоупругую массу. За счет резкого сброса давления в зависимости от формы насадки образуются объемные высокопористые продукты различной формы (в зависимости от формы насадки). Полученный продукт высушивают до остаточной влажности 2–3%, после чего он поступает на стадию аппликации, где происходит введение лечебно-профилактических добавок. Готовый продукт фасуют в пакеты, масса нетто 75 г.

В результате такого процесса получают новые пищевые продукты (снеки группы “Морские”) в легкоусвояемой форме с заданными пищевкусовыми и лечебно-профилактическими свойствами.

Были разработаны рецептуры снеков “Морские ВВ” с добавкой витамина С и морских водорослей (до 12% от сухой массы снеков).

Морские водоросли (ламинария и фукус), которые вводили в состав снеков, являются богатыми источниками макроэлементов и микроэлементов; причем иод в них содержится в доступной для человека органической форме [Подкорытова, 2003].

Анализ элементного состава готовых снеков проводили рентгено-флуоресцентным методом на приборе RJGAKU-3270 (Япония). В результате анализов было установлено, что снеки с водорослевыми добавками содержат практически все элементы, обеспечивающие потребность человека в макро и микроэлементах. В составе снеков с добавлением водорослевой крупки фукуса и ламинарии Архангельского водорослевого комбината из макроэлементов входили: натрий, магний, фосфор, сера, хлор, калий, кальций; из микроэлементов – иод, бром, железо, медь. Было проведено количественное определение иода в снеках. Установлено,

что, несмотря на жесткий режим получения снеков (высокие температура и давление), содержание иода в конечном продукте составило 0,0038% (в перерасчете на 100 г продукта 3,8 мг). Такое количество иода в снеках достаточно для получения лечебно-профилактического эффекта у детей и взрослого населения при потреблении данного продукта.

Также были разработаны снеки “Морские МВ” с добавкой мидийного гидролизата и поливитаминного комплекса: витамина С, α-токоферола, β-каротина.

Введение в снеки витаминов (витамина С, α-токоферола) и провитамина (β-каротина) с антиоксидантными свойствами позволяет устранить их дефицит у взрослого, а особенно у детского населения страны. Витамины антиоксидантной группы повышают естественную резистентность организма [Кудрицкая, 1990].

Другим компонентом с лечебно-профилактическими свойствами, вводимым в снеки, является мидийный гидролизат, разработанный во ВНИРО и являющийся источником незаменимых аминокислот, полиненасыщенных жирных кислот и микроэлементов. Длительная практика использования мидийного гидролизата как лечебно-профилактического продукта показала его эффективность в качестве средства, повышающего устойчивость организма к неблагоприятным воздействиям окружающей среды.

Количество мидийного гидролизата, введенного в снеки, обуславливалось условиями технологии и составило 6%. Количество витаминного комплекса определялось суточной потребностью взрослого человека, а также на основе биологических испытаний, проведенных в лаборатории полирадиомодификации РАМН в г. Обнинск.

Биологические испытания проводили на мышах-гибридах F1 самцах в возрасте трех месяцев в соответствии с методикой эндогенных селезеночных колоний по колониеобразующим селезеночным единицам (КОЕ-С), которая, по современным представлениям, позволяет оценить потенциальные возможности иммунной и кроветворной систем организма к восстановлению при любых повреждающих эти системы воздействиях, в первую очередь ионизирующей радиации (таблица).

Зависимость количества КОЕ-С на селезенке от состава снеков

Объект исследований	Средняя масса селезенки, мг	Среднее количество КОЕ-С на селезенку
Контроль	38,3±2,3	1,8±0,2
Группа 1	36,8±2,2	1,6±0,3
Группа 2	41,4±3,1	4,2±0,4 (x)
Группа 3	42,2±2,9	4,9±0,4 (x)
Группа 4	47,7±3,0 (x)	7,5±0,5 (x)

Примечание: 1. (x) – значимое ($p < 0,05$ различие с контролем). 2. В группе 1 мыши получали “пустые” снеки, в группе 2 – мидийный гидролизат, в группах 3–4, кроме мидийного гидролизата, в снеки был введен поливитаминный комплекс различных концентраций.

Как можно видеть из таблицы, кормление мышей экструзионными продуктами с биологически активными добавками значительно повышает выход КОЕ-С по сравнению с контролем или кормлением “пустым экструзионным продуктом”. Это свидетельствует о том, что применение добавки МИГИ-К, и особенно МИГИ-К с увеличенной дозой витаминов, способно активировать популяцию стволовых кроветворных клеток и таким образом повышать резистентность “критических” систем организма – кроветворной и иммунной к действию генотоксических агентов. Это, несомненно, связано с вовлечением в активную пролиферацию “покоящихся” стволовых клеток и “обогащением” популяции клетками, находящимися в S-фазе клеточного цикла, в которой они являются более радиорезистентными, чем в стадии пролиферативного покоя. Это предположение в дальнейшем может быть легко проверено путем тестирования эффекта фазовоспецифических препаратов, таких как оксимочевина или высокорadioактивный тритированный ти-

мидин. Следовательно, добавление в снеки повышенной дозы витаминов приводит к заметному усилению гемостимулирующего и радиозащитного действия МИГИ-К в данном виде продукта.

Экспертиза данного вида продуктов, проведенная в Головном испытательном центре пищевой продукции при НИИ питания РАМН и сердечно-сосудистом отделении Клиники лечебного питания НИИ питания РАМН, показала, что снеки “Морские МВ” и “Морские ВВ” имеют высокие органолептические свойства и могут быть использованы с профилактической целью для восполнения витаминной недостаточности, а также для лиц, проживающих в экологически неблагоприятных районах.

Снеки “Морские ВВ” с добавками морских водорослей и витамина С могут быть использованы в районах, где население страдает от недостатка йода.

В результате была разработана НД на снеки “Морские ВВ” с добавками морских водорослей фукуса и ламинарии и снеки “Морские МВ” с добавками мидийного гидролизата и поливитаминного комплекса.

Литература

- Кудрицкая С.Е.* 1990. Каротиноиды плодов и ягод.– Киев: Высшая школа.– 280 с.
Подкорытова А.В., Вишневская Т.И. 2003. Морские бурые водоросли – естественный источник йода // Парафармацевтика.– № 3.– С. 18–20.
Толстогузов В.Б. 1987. Новые формы белковой пищи // Технические проблемы и перспективы производства.– М.: Агропромиздат.– 303 с.

УДК 664.951.014:577.115:597.442

*Е.Н. Харенко, М.В. Сытова***ОСОБЕННОСТИ ФРАКЦИОННОГО И ЖИРНОКИСЛОТНОГО
СОСТАВА ЛИПИДОВ АМУРСКИХ ОСЕТРОВЫХ РЫБ****Введение**

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

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

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

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

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

Объекты и методы исследований

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

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

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

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

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

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

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

Результаты и их обсуждение

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Выводы

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

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

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

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

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

Литература

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

УДК 547.256.2:543.544

*Н.Н. Хромых, Л.Р. Копыленко, Т.И. Катыхова***АЛИФАТИЧЕСКИЕ И ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИЕ
УГЛЕВОДОРОДЫ В ГИДРОБИОНТАХ СЕВЕРНОГО
И КАСПИЙСКОГО БАССЕЙНОВ**

Среди многочисленных вредных веществ антропогенного происхождения нефтепродуктам принадлежит одно из первых мест. При попадании в моря и океаны нефтепродукты разделяются на агрегатные фракции в виде поверхностных пленок, взвесей и эмульсий, осаждаются на донных отложениях и аккумулируются водными организмами, являющимися своего рода “депо”, из которого нефтепродукты могут снова поступать в воду. В морской среде углеводороды нефти (УН) распределяются по трофическим цепям, концентрируются в гидробионтах и аккумулируются в млекопитающих и птицах, питающихся рыбой. УН могут долго мигрировать из одних объектов в другие, расширяя круг вторичных источников. В ходе трансформации УН могут образовываться еще более токсичные соединения, чем исходные, обладающие канцерогенными и мутагенными свойствами и стойкие к микробиологическому расщеплению. Нефтепродукты, как и ксенобиотики, оказывают существенное влияние на физиологический статус морских организмов [Эйхлер, 1993].

Полиароматические углеводороды (ПАУ), являющиеся, как и алифатические углеводороды, составной частью всех известных в настоящее время нефтей, относятся к самой большой группе канцерогенов, насчитывающей более 1000 соединений. Эти приоритетные загрязнители включены в списки ЕС, ЕРА и России, согласно которым обязательно определению в питьевой, поверхностных и сточных водах подлежат 16 соединений: нафталин, аценафтилен, аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бенз(α)антрацен, хризен, бенз(β)флуорантен, бенз(κ)флуорантен, 3,4бенз(α)пирен, дибенз(α, h)антрацен, бенз(g, h, i)периллен и индено(1,2,3 – cd)пирен.

Тем не менее на сегодняшний день в гидробионтах и продуктах из них (за исключением копченой продукции, в которой регламентируется только содержание 3,4 бенз(α)пирена), содержание углеводородов не нормируется.

Это обусловлено в первую очередь сложностью их определения в биопробах. Некоторые ПАУ, обладающие сильновыраженными канцерогенными свойствами, имеют очень низкие ПДК, и поэтому требуют не только специальной пробоподготовки, позволяющей удалить “мешающие” анализу соединения, но и чувствительных и селективных методов для их определения [Другов, Родин, 1999]. Чаще всего для этой цели используют ВЭЖХ с УФ-детектором на диодной матрице или флуоресцентным детектором. Однако используемый в настоящей работе метод хромато-масс-спектрометрии (ХМС) считается более надежным, т.к. с его помощью можно однозначно идентифицировать ПАУ, особенно после соответствующей очистки исходной матрицы (надежность идентификации ПАУ с помощью ХМС не менее 90–95%).

Материалы и методы

В качестве объектов исследований использовали некоторых промысловых рыб вылова 2002–2003 гг. из бассейнов Баренцева и Каспийского морей. Образцы подвергали щелочному гидролизу с последующей экстракцией фракции неомыляемых липидов и выделением из нее суммарных углеводов на колонке с кислой окисью алюминия (IV степень по Брокману). В качестве внутреннего стандарта использовали дейтерированный аналог исследуемых соединений – d10-антрацен.

Хромато-масс-спектрометрический анализ ПАУ и n-алканов осуществляли на приборе Hewlett Packard HP-5973 на кварцевой капиллярной колонке с неподвижной фазой HP-5MS (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм) в режиме программирования температуры от 50 до 300 °С; температура инжектора составляла 300 °С; скорость сканирования 1 спектр/с, диапазон регистрируемых масс 50–500 в режиме полного ионного тока и селективные ионы в режиме анализа n-алканов и следовых количеств ПАУ. Ионизирующее напряжение 70 В.

Идентификацию компонентов проводили:

- по полным масс-спектрам с учетом особенностей диссоциативной ионизации различных классов органических соединений;
- по данным библиотечного поиска в библиотеках WILEY DATE BASE и NBS;
- по характеристическим ионам для приоритетных загрязнителей (полиароматических соединений);
- по селективным ионам для анализируемых ПАУ и n-алканов.

Количественное определение индивидуальных ПАУ и n-алканов проводили методом абсолютной калибровки, используя количественные смеси ПАУ фирмы "SUPELCO" (США) и n-алканов C₁₂–C₃₄ фирмы "GASUKURO KOGYO" (Япония).

Результаты и их обсуждение

Результаты сравнительных исследований по определению содержания алифатических и полиароматических углеводов в мышечной ткани основных промысловых рыб Северного и Каспийского бассейнов представлены в табл. 1 и 2.

Суммарное содержание углеводов для гидробионтов Северного бассейна колеблется в широких пределах: от 6,56 мг/кг (зубатка) до 20,54 мг/кг (камбала). Для гидробионтов Каспийского бассейна этот показатель изменяется от 11,88 мг/кг (вобла) до 31,92 мг/кг (осетр). Для белуги суммарное содержание углеводов значительно выше и составляет 97,19 мг/кг.

В мышечной ткани рыб идентифицированы алифатические углеводороды C₁₂–C₃₄, при этом доминирующими являются высокомолекулярные n-алканы C₂₃–C₃₄, содержание которых колеблется от 70,5% (зубатка) до 93,3% (ледяная рыба). Эти данные могут свидетельствовать о биогенном происхождении углеводов. Для гидробионтов Каспийского бассейна это содержание изменяется от 75,5% (вобла) до 89,1% (белуга) и только в севрюге отмечено преобладание низкомолекулярных углеводов (53,3%).

Из числа ПАУ идентифицировано 16 соединений, из которых приоритетными для рыб как Северного, так и Каспийского бассейнов являются фенантрен и антрацен. Суммарное содержание их колеблется для Северного бассейна в диапазоне от 1,34 мкг/кг (ледяная рыба) до 91,13 мкг/кг (зубатка), для Каспийского бассейна – от 5,08 мкг/кг (лещ) до 51,49 мкг/кг (белуга). Кроме того, в мышечной ткани мойвы, палтуса и наваги отмечено высокое содержание нафталина и аценафтилена, в несколько раз превышающее их количество в гидробионтах Каспийского бассейна.

В мышечной ткани практически всех исследованных рыб обнаружены такие канцерогенные углеводороды, как бенз(α)антрацен, хризен, бенз(β,к)флуорантен, бенз(ε)пирен и 3,4бенз(α)пирен. Содержание 3,4бенз(α)пирена, который регламентируется в копченной продукции на уровне 1,0 мкг/кг, в мышцах палтуса составило 1,05 мкг/кг, а в мышцах наваги превышает этот показатель в 2 раза.

Таблица 1. Содержание n-алканов и ПАУ в гидробионтах Баренцева моря, мкг/кг

Компонент	Сайда	Ледяная	Мойва	Камбала	Треска	Палтус	Навага	Зубатка
n-C ₁₂	180,6	64,1	127,1	321,9	96,1	104,3	171,5	96,2
n-C ₁₃	121,4	89,2	96,2	219,1	58,3	105,1	153,6	71,4
n-C ₁₄	101,1	н.о	101,5	450,8	85,7	273,5	225,2	н.о
n-C ₁₅	68,6	66,6	93,5	672,4	247,2	151,1	103,8	97,0
n-C ₁₆	98,0	67,6	85,1	394,6	212,3	99,4	96,5	101,1
n-C ₁₇	104,6	80,0	80,1	439,2	329,5	86,1	69,6	174,2
n-C ₁₈	91,7	н.о	62,8	396,2	195,6	71,1	63,9	230,0
n-C ₁₉	51,6	83,2	55,2	243,9	233,7	60,1	51,1	310,4
n-C ₂₀	86,1	47,8	64,2	219,4	280,6	80,4	57,2	200,1
n-C ₂₁	256,6	99,4	91,5	208,6	297,1	99,2	83,7	274,7
n-C ₂₂	681,5	326,6	174,5	304,5	325,4	195,1	219,5	325,5
n-C ₂₃	1149,8	610,2	263,2	416,4	630,9	360,1	240,0	705,0
n-C ₂₄	1364,3	1367,9	369,7	887,5	1111,1	494,0	290,4	910,2
n-C ₂₅	1713,3	1834,8	526,8	1864,5	2343,7	705,0	893,7	1050,5
n-C ₂₆	1843,8	1908,3	922,9	2200,1	2737,5	931,5	1062,5	743,8
n-C ₂₇	1551,1	1990,6	1046,2	2937,1	2431,8	1028,1	975,0	410,1
n-C ₂₈	1289,5	1653,4	1234,7	2731,7	2202,6	941,3	694,2	249,1
n-C ₂₉	1066,5	1303,1	810,3	1803,4	1543,4	710,2	641,1	174,4
n-C ₃₀	639,3	1045,5	735,8	1400,4	969,8	423,8	449,8	101,5
n-C ₃₁	410,5	595,4	693,1	954,4	675,6	301,0	348,7	93,2
n-C ₃₂	268,7	362,2	351,0	643,2	422,5	180,1	249,7	74,6
n-C ₃₃	116,1	181,4	210,2	475,3	318,1	105,0	200,0	н.о
n-C ₃₄	70,9	96,7	154,1	310,1	269,8	90,6	121,6	н.о
Сумма C ₁₂ -C ₃₄	13325,6	13873,7	8349,5	20494,4	18018,3	7595,7	7462,3	6392,9
% C ₁₂ -C ₂₂	13,8	6,7	12,4	18,9	13,1	17,4	17,4	29,4
Нафталин	11,20	6,27	60,71	6,57	3,81	47,06	41,97	10,13
Аценафтилен	10,31	8,62	71,45	1,11	4,12	21,16	18,10	6,15
Аценафтен	1,15	6,47	н.о	9,27	н.о	5,81	7,15	4,42
Флуорен	4,04	0,42	н.о	н.о	20,61	10,62	20,16	8,14
Фенантрен+антрацен	5,40	1,34	6,95	21,96	38,50	14,15	69,51	91,13
Флуорантен	0,47	0,19	0,71	2,12	4,12	1,17	1,44	1,64
Пирен	0,25	н.о	2,42	2,59	30,87	2,54	11,29	4,04
Бенз(α)антрацен	2,18	н.о	0,10	н.о	н.о	0,65	н.о	0,36
Хризен	1,33	0,35	0,20	1,07	1,13	0,98	0,39	1,63
Бенз(β,γ)флуорантен	0,44	0,67	0,35	0,45	н.о	0,95	н.о	1,97
Бенз(ε)пирен	н.о	0,25	0,20	0,30	2,78	3,12	0,62	0,71
Бенз(α)пирен	0,89	н.о	0,20	н.о	н.о	1,05	1,96	0,34
Перилен	0,44	н.о	н.о	0,87	0,20	н.о	0,53	0,40
Инденопирен	н.о	н.о	н.о	н.о	н.о	н.о	0,10	н.о
Дибенз(α,h)антрацен	н.о	н.о	н.о	н.о	н.о	0,11	н.о	н.о
Бенз(g,h,i)перилен	н.о	н.о	н.о	н.о	н.о	0,45	н.о	0,10
Сумма ПАУ	38,10	24,58	143,29	46,31	106,14	109,82	173,22	131,16
Сумма УВ	13363,7	13898,3	8492,8	20540,7	18124,4	7705,5	7635,5	6524,1

Примечание. Здесь и в табл. 2 н.о. – не обнаружен.

Таблица 2. Содержание н-алканов и ПАУ в гидробионтах Каспийского бассейна, мкг/кг

Компонент	Белуга	Осетр	Севрюга	Лещ	Сазан	Вобла
n-C ₁₂	2122,3	956,8	2301,5	141,1	71,2	96,6
n-C ₁₃	542,5	618,0	593,5	105,3	96,0	127,1
n-C ₁₄	504,5	533,2	534,7	91,2	149,3	194,1
n-C ₁₅	646,8	521,7	467,7	83,3	185,1	106,6
n-C ₁₆	483,4	429,4	365,4	97,0	91,1	93,3
n-C ₁₇	1237,5	611,2	1539,0	105,7	100,3	129,5
n-C ₁₈	626,1	352,8	230,9	196,1	96,4	201,0
n-C ₁₉	344,6	215,6	187,4	328,3	298,0	422,2
n-C ₂₀	411,4	275,4	360,3	516,0	310,2	711,1
n-C ₂₁	1060,9	689,2	370,4	344,8	144,0	510,2
n-C ₂₂	2561,5	590,7	316,4	269,1	105,1	300,1
n-C ₂₃	5089,0	1187,9	511,7	427,9	358,1	427,9
n-C ₂₄	10227,7	3086,5	1079,6	710,1	964,1	816,1
n-C ₂₅	14292,7	5189,5	1969,6	1106,4	2014,4	1506,0
n-C ₂₆	13754,3	3898,7	1382,3	1481,5	2865,5	1726,4
n-C ₂₇	11094,7	3396,3	856,6	2001,4	2341,1	1204,0
n-C ₂₈	11592,7	3236,5	543,1	1710,0	1503,5	1041,5
n-C ₂₉	10138,8	2234,2	723,3	1221,5	1000,3	800,7
n-C ₃₀	7480,0	1911,2	607,9	916,0	718,2	621,4
n-C ₃₁	1677,5	909,3	225,7	621,2	326,0	317,1
n-C ₃₂	528,0	441,2	141,2	310,5	210,1	221,2
n-C ₃₃	324,1	233,3	172,4	174,1	171,6	151,7
n-C ₃₄	266,0	357,0	92,3	105,0	110,3	96,0
Сумма C ₁₂ -C ₃₄	97006,9	31875,5	15572,8	13063,6	14229,8	11821,6
% C ₁₂ -C ₂₂	10,9	18,2	46,7	17,4	11,6	24,5
Нафталин	26,17	4,40	7,91	9,96	3,05	5,93
Аценафтилен	21,10	3,12	41,65	7,14	2,43	6,80
Аценафтен	2,03	н.о.	н.о.	н.о.	0,97	1,57
Флуорен	4,48	1,36	5,96	н.о.	1,06	4,04
Фенантрен+антрацен	51,49	19,42	41,15	5,08	10,47	29,40
Флуорантен	32,99	3,52	5,41	19,34	0,82	3,06
Пирен	6,12	11,32	4,99	3,58	2,24	3,24
Бенз(α)антрацен	28,03	н.о.	2,56	6,77	н.о.	0,35
Хризен	н.о.	н.о.	2,15	н.о.	0,88	н.о.
Бенз(β,k)флуорантен	0,84	0,94	0,95	н.о.	3,06	0,82
Бенз(ε)пирен	3,85	3,12	0,25	4,19	0,41	2,16
Бенз(α)пирен	0,96	1,08	1,27	3,39	0,29	1,01
Перилен	0,64	0,49	0,33	н.о.	н.о.	н.о.
Инденопирен	н.о.	н.о.	2,81	0,10	0,10	0,32
Дибенз(α,h)антрацен	0,33	0,20	1,37	н.о.	н.о.	н.о.
Бенз(g,h,i)перилен	н.о.	0,20	1,63	н.о.	н.о.	н.о.
Сумма ПАУ	179,03	49,17	120,39	59,55	25,78	58,70
Сумма УВ	97185,9	31924,7	15693,2	13123,2	14281,4	11880,3

Следует отметить высокое содержание 3,4бенз(α)пирена в мышечной ткани белуги, осетра, севрюги, леща и воблы из Каспийского бассейна (в леще содержание 3,4бенз(α)пирена превысило нормируемое значение в 3 раза) и только для сазана этот показатель составил 0,29 мкг/кг. Высокое содержание 3,4 бенз(α)пирена в гидробионтах Северного и Каспийского бассейнов уже отмечалось нами ранее. Так в мышечной ткани наваги, выловленной в Баренцевом море в июле 1993 г., содержание 3,4бенз(α)пирена составляло 1,6–20,6 мкг/кг [Щевцов и др., 1995], наваги и пикши, выловленных там же в 1991г., – от 2,3 до 4,1 мкг/кг, а в мышцах осетров, выловленных в загрязненных районах Каспийского бассейна, содержание 3,4бенз(α)пирена достигало 31 мкг/кг.

О нефтяном загрязнении промысловых рыб может свидетельствовать также высокое содержание бенз(α)антрацена и бенз(β , κ)флуорантена. Например, содержание бенз(α)антрацена в мышечной ткани севрюги составило 2,56 мкг/кг, у белуги этот показатель оказался на порядок выше – 28,03 мкг/кг. Среди гидробионтов Северного бассейна самое высокое содержание бенз(α)антрацена отмечено у сайды – 2,18 мкг/кг. Содержание бенз(β , κ)флуорантена у гидробионтов Каспийского бассейна также оказалось в несколько раз выше, чем для Северного бассейна. Суммарное же содержание таких канцерогенных ПАУ, как бенз(α)антрацен, хризен, бенз(β , κ)флуорантен, бенз(ϵ)пирен и 3,4бенз(α)пирен составило от 1,05 до 6,75 и от 4,34 до 33,68 мкг/кг у промысловых рыб Северного и Каспийского бассейна соответственно.

Результаты выполненных исследований подтверждают необходимость проведения систематических работ по определению содержания углеводородов в гидробионтах из различных районов промысла с целью выявления приоритетных загрязнителей и характера загрязнения – техногенного или биогенного. Кроме того, эти сведения необходимы для пополнения банка данных слабо изученного природного нефтяного фона в гидробионтах.

Однако интерпретацию полученных данных осложняет отсутствие сведений:

- по природному нефтяному фону в морских объектах;
- о содержании ПАУ в среде обитания;
- о возрасте, физиологическом состоянии морских объектов;
- о содержании жира, в котором аккумулируются ПАУ;
- по статистике.

Выводы

1. В мышцах промысловых рыб Северного и Каспийского бассейнов идентифицированы и количественно определены алифатические углеводороды C_{12} – C_{34} . Соотношение низкомолекулярных и высокомолекулярных фракций свидетельствует о биогенном происхождении углеводородов, исключение составляют образцы севрюги.

2. Из числа идентифицированных ПАУ выявлены приоритетные: фенантрен и антрацен в мышцах гидробионтов как Северного, так и Каспийского бассейнов, нафталин и аценафтилен – в мышцах гидробионтов Северного бассейна.

3. В мышцах практически всех рыб обнаружены канцерогенные ПАУ: 3,4бенз(α)пирен, бенз(ϵ)пирен, хризен, бенз(α)антрацен, бенз(β , κ)флуорантен. Содержание их в гидробионтах Каспийского бассейна выше, чем в гидробионтах Северного бассейна.

4. В мышцах палтуса и наваги Северного бассейна и всех исследованных промысловых рыб Каспийского бассейна, за исключением сазана, содержание 3,4бенз(α)пирена превышает 1 мкг/кг – значение, нормируемое для копченой рыбы.

Литература

Другов Ю.С., Родин А.А. 1999. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды и почвы.– С.-Пб.: Теза.– С. 470–473.

Щевцов В.К., Понамафев М.Ю., Хромых Н.Н., Катышкова Т.И., Копыленко Л.Р. 1996. Анализ углеводородов в мышцах наваги // Технология рыбных продуктов: Сборник научных трудов.– М.: Изд-во ВНИРО.– С. 238–245.

Эйхлер В. 1993. Яды в нашей пище.– М.: Мир.– 188 с.

2. БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ДОБАВКИ

УДК 664.959:665.213

Н.П. Боева, Н.Н. Сидоров, В.М. Белоцерковец, Ю.А. Шатилова

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ ДЛЯ СТАБИЛИЗАЦИИ КОНЦЕНТРАТА ПНЖК

В настоящее время в России вырабатывается широкий ассортимент лечебно-профилактических препаратов гипохолестеринемического характера из рыбных жиров, отличающихся лишь различными способами получения, но имеющих практически одинаковый жирнокислотный состав с суммарным содержанием эйкозапентаеновой и докозагексаеновой – 12–17% от общей суммы кислот.

В связи с этим во ВНИРО была разработана технология лечебно-профилактического продукта нового поколения из рыбных жиров, биологически активной добавки “Концентрат- ω 3” с повышенным содержанием ω 3 полиненасыщенных жирных кислот эйкозапентаеновой (ЭПК) и докозагексаеновой (ДГК), 50–55% в сумме [Боева, 2001].

Ранее было показано, что традиционные антиокислители и их смеси: бутилокситолуол (БОТ), бутилксианизол (БОА), α -токоферол не способны защитить “Концентрат- ω 3” от окисления в течение длительного времени.

Поэтому появилась необходимость подобрать такие антиокислители, которые бы обеспечили сохранность БАД в течение всего срока хранения по показателям качества, соответствующим требованиям СанПиН 2.3.2.1078-01 п. 1.7.8, а именно, – перекисному числу (10 ммоль O_2 /кг) и кислотному числу (4 мг КОН/г).

По литературным данным большое количество натуральных антиоксидантов было найдено в специях, имеющих высокое содержание летучих соединений, в том числе эфирных масел [Борисочкина, 1976; Цепалов, 2000; Пряности..., 2001; Бикмурзин, 2003].

В данной работе исследовались антиоксидантные свойства синтетических антиокислителей БОА и БОТ с добавлением эфирных масел пихты, лимона и апельсина. Другой задачей проводимых исследований явилось улучшение и маскировка вкусовых характеристик “Концентрата- ω 3”, который в процессе хранения приобретает специфические запах и вкус этиловых эфиров полиненасыщенных жирных кислот.

Материалы и методы

В качестве объекта исследования использовали концентрат этиловых эфиров полиненасыщенных жирных кислот $\omega 3$, полученный в соответствии с технологической инструкцией БАД к пище “Концентрат- $\omega 3$ ”.

Полученный концентрат представлял собой светло-желтую прозрачную жидкость с незначительным рыбным запахом с суммарным содержанием эйкозапентаеновой и докозагексаеновой кислот 55%. По показателям качества этот препарат соответствовал требованиям ТУ БАД к пище “Концентрат- $\omega 3$ ”.

Были подготовлены образцы в стеклянной таре с суммарным содержанием БОА и БОТ 0,04 и 0,08% к массе концентрата. Эфирные масла добавляли в образцы “Концентрата- $\omega 3$ ” с содержанием БОА и БОТ 0,04%: пихтовое масло 0,04 и 0,08%, смесь масел лимона и апельсина 0,8%. В качестве контроля служил образец без добавления антиокислителей. Хранение образцов проводили в холодильнике при температуре 5 °С и при комнатной температуре 18–22 °С.

На протяжении всего срока хранения вели наблюдения за изменениями органолептических показателей (запах, вкуса, цвета, прозрачности), показателей качества (кислотного и перекисного чисел), жирнокислотного состава. Показатели определялись через один, три и шесть месяцев по общепринятым методикам.

Результаты и обсуждение

В конце шестимесячного срока хранения при температуре 4–5 °С значительных изменений органолептических показателей в образцах “Концентрата- $\omega 3$ ” с антиокислителями не наблюдалось. Спустя шесть месяцев хранения цвет контрольного образца стал темно-желтым. Образцы с добавлением только БОА и БОТ представляли собой светло-желтую прозрачную жидкость, имели характерные вкус и запах этиловых эфиров, образцы с пихтовым маслом и с эфирными маслами лимона и апельсина – легкий привкус эфиров ПНЖК и запах эфирных масел.

Более существенные изменения органолептических показателей происходили при комнатной температуре. Изменились вкусовые показатели, появился запах этиловых эфиров, однако наименьшие изменения произошли в образцах с добавлением эфирных масел лимона и апельсина.

Таким образом, по органолептическим показателям лучшими оказались образцы с эфирными маслами лимона и апельсина, хранившиеся при 5 °С и при комнатной температуре, и образцы с пихтовым маслом (0,04%), хранившиеся при 5 °С не более 6 месяцев. В конце срока хранения они не обладают специфическими запахом и вкусом этиловых эфиров ПНЖК и остаются прозрачными.

При 5 °С кислотные числа увеличивались незначительно и не превышали ПДК – 4 мг КОН/г жира, за исключением контроля – 5,4 мг КОН/г (таблица). При этом самые низкие кислотные числа имел концентрат с добавлением смеси БОА, БОТ и эфирных масел лимона и апельсина (3,06 мг КОН/г жира) через три месяца хранения.

При комнатной температуре во всех образцах кислотные числа превысили допустимый уровень уже после первого месяца хранения.

Таким образом, в наибольшей степени препятствует процессу гидролиза смесь БОА (0,02%) и БОТ (0,02%) с эфирными маслами лимона и апельсина (0,8%).

Во всех образцах на протяжении хранения происходило увеличение перекисных чисел. Только в двух образцах через три месяца хранения при температуре 5 °С перекисные числа были ниже ПДК – образец с добавлением эфирных масел лимона и апельсина (9,70 ммоль O_2 /кг). В образце с добавлением пихтового масла 0,04% перекисное число было выше нормы (11,20 ммоль O_2 /кг), наибольшим оно оказалось в контроле (25,70 ммоль O_2 /кг).

При 20 °С перекисные числа уже через два месяца превысили ПДК. Поэтому при данной температуре не рекомендуется хранить “Концентрат- $\omega 3$ ” с выбранными антиокислителями.

Изменения показателей качества “Концентрата-ω3”

Образец	Первоначальные		Кислотное число, мг КОН/г при 5 °С			Перекисное число, ммоль O ₂ /кг					
	кислотное число, мг КОН/г	перекисное число, ммоль O ₂ /кг	1	3	6	при 5 °С			при 20 °С		
						1	3	6	1	3	6
“Концентрат-□3” (контроль)	2,2	4,8	4,1	5,4	8,7	6,99	23,20	11,29	7,97	19,90	26,39
“Концентрат-□3” + БОА и БОТ (0,04 %)			3,79	3,84	7,4	5,00	16,44	4,32	6,57	18,50	20,85
“Концентрат-□3” + БОА и БОТ (0,08 %)			3,45	3,64	5,4	6,50	19,51	6,98	6,46	17,00	19,30
“Концентрат-□3” + БОА и БОТ (0,04 %) + пихтовое масло (0,04 %)			3,62	3,46	6,7	7,75	14,77	15,29	8,43	17,00	20,68
“Концентрат-□3” + БОА и БОТ (0,04 %) + пихтовое масло (0,08 %)			3,93	3,26	6,9	7,16	11,20	8,81	6,27	15,00	20,44
“Концентрат-□3” + БОА и БОТ (0,04 %) + эфирные масла (0,8%)			3,3	3,06	4,5	6,38	9,70	19,96	7,74	14,00	23,44

Таким образом, от образования продуктов окисления “Концентрат-ω3” лучше всего защищают смесь БОА (0,02%) и БОТ (0,02%) с добавками эфирных масел лимона и апельсина (0,8%) и пихтового масла 0,04% при температуре хранения 5 °С.

Данные хроматографического анализа жирнокислотного состава всех исследуемых образцов “Концентрата-ω3” показали, что в процессе хранения изменение состава жирных кислот было незначительным и во всех образцах сумма ЭПК и ДГК составляла не менее 53%.

Выводы

В результате проведенного исследования были подобраны соотношения антиокислителей с добавками эфирных масел: пихты и апельсина и лимона, которые позволяют в наибольшей степени защитить “Концентрат-ω3” от окислительной порчи, а именно смесь БОА (0,02%) и БОТ (0,02%) с эфирными маслами апельсина и лимона 0,8% и смесь БОА (0,02%) и БОТ (0,02%) с добавлением пихтового масла 0,04%.

Исследования по подбору систем антиокислителей будут продолжены.

Литература

- Бикмурзин Н.И., Каракуцев С.В.* 2003. Натуральные растительные и эфирные масла. – М.: Биаск. – 32 с.
- Борисочкина Л.И.* 1976. Антиокислители, консерванты, стабилизаторы, красители, вкусовые и ароматические вещества в рыбной промышленности. – М.: Пищевая промышленность. – 193 с.
- Боева Н.П., Сидоров Н.Н., Макарова А.М., Белоцерковец В.М.* 2001. Лечебно-профилактические продукты на основе рыбных жиров // Прибрежное рыболовство – XXI век: Тезисы Международной научно-практической конференции. – Южно-Сахалинск. – С. 152–154.
- Пряности, специи, эфирные масла: Полная энциклопедия.* 2001. – С.-Пб.: Издательский дом “Весь”. – 384 с.
- Цепалов В.Ф.* 2000. Природные антиоксиданты: экспрессный метод анализа и перспективы использования в качестве пищевых добавок // Пищевые ингредиенты. – М. – С. 7–8.

УДК 664.959.

*В.М. Быкова, Л.И. Кривошеина, Е.А. Ежова,
О.И. Глазунов, К.Н. Панов*

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ДОБАВКИ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА: ПОЛУЧЕНИЕ, ПРИМЕНЕНИЕ

Применение средств природного происхождения для профилактики многих заболеваний и повышения эффективности их лечения является определенной ступенью эволюции взглядов общества на здоровье человека. В значительной степени это результат многоплановых научных исследований и осведомленности о них населения.

В настоящее время накоплен значительный потенциал знаний по глубокому и всестороннему изучению всех возможностей природной терапии, признающей целительную силу природы.

Биологически активные добавки (БАД) являются дополнительными мерами на пути к укреплению здоровья.

За последние 20 лет был сделан огромный шаг вперед в понимании колоссальных возможностей природной терапии для улучшения состояния здоровья и лечения ряда заболеваний.

Не вызывает сомнений, что научные исследования в области природной медицины приведут к дальнейшему прогрессу, особенно направлений, связанных с профилактической медициной.

Проведенные Институтом питания РАМН исследования показали нарушения в пищевом статусе населения России, проявляющиеся в избыточном потреблении животных жиров, дефиците пищевых волокон, полиненасыщенных жирных кислот, большинства витаминов, некоторых минеральных веществ, преимущественно кальция, железа, микроэлементов (йода, фтора, селена, цинка) [Волгарев и др., 1996].

Следствием выявленных нарушений структуры питания является широкое распространение различных форм ожирения, что влечет за собой ряд таких заболеваний, как атеросклероз, ишемическая болезнь сердца, гипертоническая болезнь, сахарный диабет, различные формы иммунодефицитов со снижением резистентности организма к инфекциям и другим неблагоприятным факторам окружающей среды.

Одним из эффективных путей решения проблемы коррекции питания населения является широкое применение к пище БАД.

БАД являются концентратами натуральных или идентичных натуральным биологически активных веществ (включая эссенциальные питательные вещества), предназначенных для непосредственного приема или введения в состав пищевых продуктов. БАД получают из растительного, животного или минерального сырья, а также химическими или биотехнологическими способами [Тутельян, 1996].

Рыба и гидробионты являются источниками уникальных комплексов биологически активных веществ – белков, аминокислот, ДНК, кальций- и фосфорсодержащих минеральных компонентов, йода, полиненасыщенных жирных кислот, хитина и других компонентов [Пилат, Иванов, 2002].

Среди природных биополимеров хитин по распространенности в природе занимает второе место после целлюлозы. В организмах насекомых и ракообразных, клетках грибов и диатомовых водорослей хитин в комплексе с минеральными веществами, белками и меланинами образует внешний скелет и внутренние опорные структуры. Наиболее доступным, масштабным источником получения хитина являются панцири промысловых ракообразных.

В настоящее время во всем мире отмечается возросший интерес специалистов к препаратам на основе хитина и хитозана ракообразных в связи с широкими возможностями их использования в различных областях хозяйства. Это связано также с биологическими свойствами данных биополимеров, имеющих природное происхождение, их биосовместимостью и биоразрушаемостью до обычных для организма веществ. Они обладают иммуномодулирующим, адьювантным, противомикробным, фунгистатическим, противоопухолевым, радиозащитным, противовоспалительным, ранозаживляющим, антихолестерическим, гемостатическим действием и при этом обладают малой токсичностью [Жоголев и др., 2001].

Во многих странах мира одобрено применение хитозана в качестве БАД к пище. При этом важны такие его свойства, как сочетание безвредности и биологической активности. Особое значение придается липотропному действию хитозана, как важному фактору, способствующему противостоянию сердечно-сосудистым заболеваниям.

Весьма полезными качествами хитозана при использовании его в пищевых целях являются сорбционные свойства и способность восстанавливать микрофлору кишечника. Механизм действия хитозана на патогенную микрофлору связан с нарушением этим адсорбентом целостности наружной микробной мембраны, в состав которой входят липополисахариды, гликопротеиды и фосфолипиды. Нарушение защитной оболочки микроорганизма способствует повышению его уязвимости и чувствительности к антибиотикам.

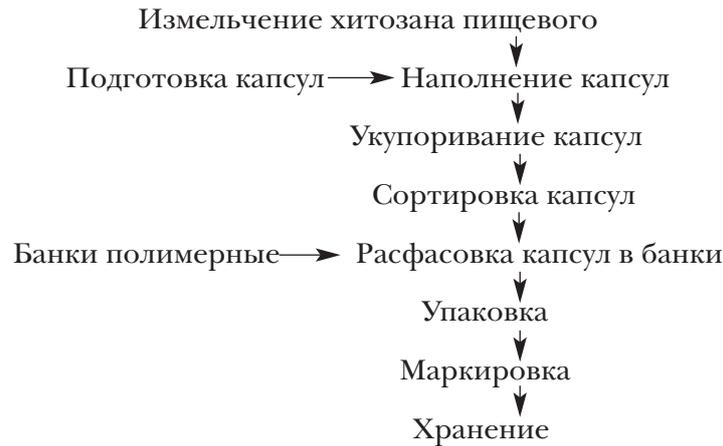
Повышенный лечебный эффект препаратов на основе хитозана обусловлен его специфическими свойствами. Так деацетилованный на 75–95% хитозан полифракционного состава, содержащий от водорастворимой фракции до фракции с молекулярной массой 250–450 кДа, вызывает пролонгирующее действие различных лекарственных форм за счет комплексообразующих свойств.

Наличие первичных аминогрупп в формуле хитозана обеспечивает связывание ионов тяжелых металлов и радионуклидов, а способность хитозана образовывать полиэлектролитные комплексы с анионными полимерами используется для связывания и выведения из организма различных токсинов.

Приведенные сведения о свойствах хитозана явились основанием для разработки на его основе ряда биологически активных препаратов. БАД “Хитан” разработана сотрудниками ВНИРО на основе пищевого хитозана, характеристика которого приведена ниже:

Массовая доля, %			Кинематическая вязкость, сСт	Степень деацетилирования, %	рН водного раствора
воды	минеральных веществ	нерастворимых веществ			
9,2	0,3	0,1	500	87	7,1

Технологическая схема процесса получения БАД “Хитан” включает следующие операции:



Хитозан, полученный из панциря краба или других ракообразных, измельчают на мельнице до частиц размером не более 0,1 мм.

Измельченный хитозан фасуют в капсулы желатиновые № 0 на специальном капсулирующем устройстве, в каждой капсуле $0,24 \pm 0,01$ г хитозана.

Наполненные капсулы закрывают плотно надвигающимися крышками на укупорочном устройстве и помещают по 60 шт. в полиэтиленовые банки с навинчивающимися крышками. Хранят “Хитан” в сухом проветриваемом помещении при комнатной температуре с относительной влажностью воздуха 75% в течение 12 мес. с даты изготовления. На препарат разработан комплект НД, ТУ 9289-002-00472124-03.

На основании результатов клинической экспертизы “Хитана” Институтом питания РАМН РФ рекомендовано использовать его с профилактическими и лечебными целями при дискинезии толстой кишки и желчевыводящих путей, нарушении жирового обмена, при сердечно-сосудистых заболеваниях и других видах патологии, артериальной гипертонии в сочетании с избыточной массой тела.

Бурые водоросли — источник природных биологически активных веществ (БАВ), которые имеют широкий спектр воздействия на организм человека: они способны снижать артериальное давление, повышать сопротивляемость организма к инфекционным заболеваниям, регулировать количество липидов в крови, а также холестерина в плазме [Подкорытова, 2001].

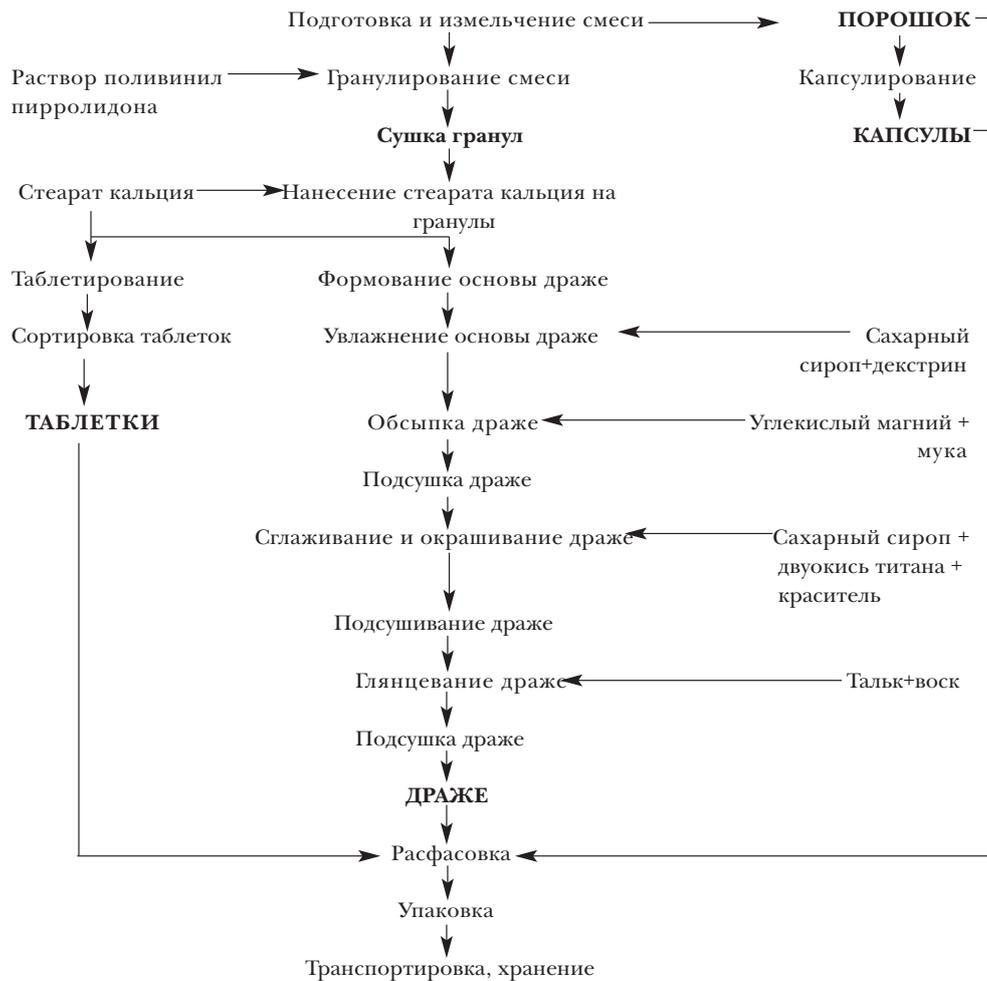
Бурые водоросли рассматриваются в качестве полноценного источника минеральных элементов для человека, так как содержат практически все биогенные элементы, необходимые живому организму для нормальной жизнедеятельности - железо, медь, магний, кобальт, цинк, марганец, молибден, натрий, калий и кальций. Большое значение имеет содержащийся в бурых водорослях селен, участвующий в процессах метаболизма и оказывающий особое влияние на усвоение йода [Тутельян и др., 1999]. Содержание йода 0,1% при общем количестве минеральных веществ около 30 % позволило использовать многие виды бурых водорослей для изготовления лечебно-профилактических продуктов и БАД, являющихся источником природного органического и неорганического йода [Teas et al., 2001].

В последние десятилетия значительная часть населения России испытывает дефицит йода, в связи с чем большое внимание уделяется разработкам БАД, содержащих йод.

С учетом вышеизложенного для решения проблемы йододефицита, а также для обогащения БАД на основе пищевого хитозана новыми ценными компонентами ВНИРО разработана технология препарата “Полихит”, основу которого составляют пищевой хитозан и ламинария японская (морская капуста):

Хитозан пищевой	Ламинария (морская капуста)	Сахарная пудра	Лимонная кислота
55	25	10	10

БАД “Полихит” выпускают в виде капсул, драже, таблеток и порошка. Технологическая схема его получения представлена ниже.



Технологический процесс получения БАД “Полихит” включает следующие этапы:

- измельчение пищевого хитозана и морской капусты на шаровой мельнице до частиц размером 0,5–0,7 мм;
- добавление в полученную смесь лимонной кислоты и сахарной пудры, тщательное перемешивание смеси и просев через сито с размером отверстий 1,0–1,25 мм (ПОРОШОК, КАПСУЛЫ);
- растворение поливинилпирролидона в дистиллированной воде;
- добавление и тщательное перемешивание раствора поливинилпирролидона с просеянной смесью хитозана, морской капусты, лимонной кислоты и сахара;
- гранулирование увлажненной смеси, подсушивание и повторное гранулирование;
- нанесение стеарата кальция и таблетирование с использованием пуансона диаметром 9 мм и радиусом кривизны 0,75 (ТАБЛЕТКИ);
- формование основы драже ($D = 6$ мм, $R_{\text{кривизны}} = 0,83$);
- обработка основы драже во вращающемся дражировочном котле сиропом с декстрином. После равномерного увлажнения полуфабрикат посыпают порошком из углекислого магния и муки;
- раскладывание драже на лотки слоем 1,5–2,0 см и сушка их в течение 24–48 ч;
- обработка драже после сушки поливочным раствором во вращающемся дражировочном котле для создания оболочки (сироп, двуокись титана, краситель), подсушка в течение 10–20 мин для образования оболочки;
- досушивание драже на лотках при комнатной температуре в течение 24–48 ч;
- глянецование драже в течение 2–3 ч во вращающемся дражировочном котле, стенки которого покрыты сплавом талька и воска;
- выдержка драже после глянецования в течение 2–3 ч;
- расфасовка и упаковка порошка, капсул, таблеток и драже.

На основе проведенных исследований разработана нормативно-техническая документация на данный препарат (ТИ, ТУ 9289-005-00038155-01) и получено регистрационное удостоверение №003375.Р.643.10.2001. от 25 октября 2001 г.

Проведенные Институтом питания РАМН клинические исследования показали, что лечебно-профилактический эффект хитозана дополняется действием компонентов ламинарии, являющейся источником уникальных альгиновых кислот, важнейших в биологическом отношении минеральных элементов, в том числе йода.

В последние годы важное значение приобретает проблема борьбы с ожирением — одним из наиболее опасных заболеваний, которое быстро прогрессирует и проявляется в увеличении содержания жира в организме человека в результате взаимодействия генетических, метаболических, поведенческих и психологических факторов. Ожирение в первую очередь связано с нарушением равновесия между потребляемой человеком энергией и энергетическими затратами.

Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) рекомендует для борьбы с ожирением использовать комплексную стратегию по изменению массы тела, включающую диету, физическую активность, фармакотерапию. Фармакологическая коррекция массы тела находится на начальных стадиях изучения.

Одним из простых и доступных способов борьбы с ожирением является использование БАД. Традиционно имеется три подхода к выбору БАД, направленных на уменьшение массы тела: первый подход заключается в приеме липотропных препаратов, обладающих способностью уменьшать содержание холестерина и жира, второй — в использовании растительных диуретиков и питательных веществ, уменьшающих задержку жидкости в организме; третий — в применении веществ, подавляющих аппетит [Пилат, Иванов, 2002].

Анализ литературных публикаций и патентов по созданию нового поколения БАД для борьбы с ожирением на основе хитозана свидетельствует об их незначительном ассортименте на рынке сбыта (“Каталитин”, “Хитозан-диет”, “Хитозан-эвалар” и др.), а стоимость известных американских препаратов “Fat Blocker” и “Fat Binder”, китайского “Chitosan” фирмы “Tianshi” и других очень высока.

В этой связи целью наших исследований явилось создание препарата, способствующего снижению массы тела и одновременному восполнению недостатка поступления витаминов.

При разработке рецептур препарата на основе хитозана были использованы только натуральные, преимущественно растительные компоненты, характеризующиеся высокой биологической активностью и не имеющие выраженных побочных эффектов.

Проведенный анализ публикаций и патентов в этой области позволил на предварительном этапе исследований подобрать состав компонентов, в той или иной степени обеспечивающих эффект “похудения”. Так одни компоненты (кукурузные рыльца, ламинария и др.) в желудке набухают, занимая большой объем и заполняя желудок, вызывая чувство насыщения. В результате обеспечивается снижение аппетита и соответственно потребление пищи практически до 30%.

Другие компоненты (зеленый чай, рябина и др.) вызывают распад жира в жировой ткани, торможение работы ферментов, переваривающих белки и жиры, и тем самым уменьшают последующее всасывание их в кишечнике, защищая организм от отложения жира в тканях.

Включение в состав рецептуры ламинарии обеспечивает мягкий послабляющий эффект, повышает тонус и перистальтику толстой кишки, ускоряя выведение из организма непереваренных веществ.

Введение в рецептуру БАД компонентов (рябина обыкновенная и др.), богатых витаминами С, Р, Е, К, В, фолиевой кислотой, марганцем, железом, цинком, медью, магнием, обеспечивает повышение биологической ценности разрабатываемого препарата.

В итоге разрабатываемая БАД уменьшает возможность образования жира из пищевых компонентов, потребляемых человеком, и способствует распаду накопившегося жира (триглицеридов) в тканях.

Распад триглицеридов в клетках жировой ткани осуществляется ферментом липазой, расщепляющей их на свободные жирные кислоты и глицерин. Активность этого фермента находится под контролем различных гормональных систем. Гормоны щитовидной железы трийодтиронин и тироксин способны усиливать эту ферментативную активность и тем самым стимулировать распад жира в жировой ткани [Пилат, Иванов, 2002]. Для синтеза этих гормонов необходимы ионы йода, которые введены в рецептуру БАД.

Исследования в данном направлении продолжаются.

Литература

- Волгарев М.Н., Батулин А.К., Гаптаров М.М.* 1996. Вопросы питания.– №2.– С. 3–6.
- Жоголев К.Д., Никитин В.Ю., Цыган В.Н., Егоров В.Н.* 2001г. Разработка и изучение некоторых лекарственных форм препаратов на основе хитозана // Новые достижения в исследовании хитина и хитозана: Материалы Шестой международной конференции.– М.: Изд-во: ВНИРО.
- Пилат Т.Л., Иванов А.А.* 2002. Биологически активные добавки к пище (теория, производство, применение).– М.: Авваллон.– 710 с.
- Подкорытова А.В.* 2001. Лечебно-профилактические и биологически активные добавки из бурых водорослей // Рыбное хозяйство.– № 1.– С. 73–75.
- Тутельян В.А.* 1996. Вопросы питания.– № 6.– С. 6.
- Тутельян В.А., Суханов Б.П., Австриевских А.Н., Поздняковский В.М.* 1999. Биологически активные добавки в питании человека.– Томск: Изд-во НТЛ.– 296 с.
- Teas J., Critchley A., Pino S & Braverman L.* 2001. Iodine in Dietary Seaweeds: Metabolism and Possible Public Health Concerns // XVII Int. Seaweed Symp.-28 January-2 February.– Cape Town.– South Africa.– 181 p.

УДК 664.954.(664.951.014:543)

М.В. Новикова, Т.В. Беседина, Н.И. Рехина

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ДОБАВОК ИЗ ГИДРОБИОНТОВ И ОТХОДОВ ИХ РАЗДЕЛКИ

Введение

Необходимость разработки технологии получения биологически активных добавок (БАД) и продуктов лечебно-профилактического назначения обусловлена рядом объективных причин, таких как:

- нарушение пищевого статуса населения России. Как показывают результаты мониторинговых исследований, проводимых ГУ НИИ питания РАМН, структура питания населения в значительной степени дефектна и имеет существенные отклонения от формулы сбалансированного питания по употреблению полноценного животного белка, макро- и микроэлементов, ПНЖК, многих органических соединений, ответственных за регуляцию обмена веществ, функцию отдельных органов и систем [Тутельян, 1996];

- сочетанное воздействие неблагоприятных факторов внешней среды и нарушения пищевого статуса, так как значительная часть населения России проживает на территориях, относящихся к зонам экологического кризиса, особенно после аварии на ЧАЭС.

Одним из путей решения проблемы, связанной с негативным влиянием на организм различных факторов, является коррекция питания с применением БАД. Как отмечено в ряде работ, БАД является эффективной формой первичной и вторичной профилактики, а также вспомогательного лечения таких распространенных заболеваний, как атеросклероз, злокачественные новообразования, иммунодефицитные состояния [Сдвигова и др., 1993; Княжев, 1996; Спиричев, 1997].

Значительный интерес представляют БАД природного происхождения, обладающие радиопротекторными и радиотерапевтическими свойствами, способствующие повышению эффективности лучевой и химиотерапии [Валкицкий, Векслер, 1987; Синяков, 1990]. Известно, что практически все противолучевые средства, применяемые в настоящее время, эффективны на грани своей токсичности [Гончаренко, Кудряшов, 1991], обладают малой терапевтической широтой и сложностью получения [Бубнова и др., 1997]. Поэтому проблема получения препаратов, и желателно природного происхождения, обладающих радиопротекторной активностью, несмотря на успехи во многих областях науки, является вполне актуальной.

Как показали результаты наших исследований, проводившихся в течение нескольких лет, универсальным способом получения БАД из гидробионтов и отхо-

дов их разделки является солянокислый гидролиз по режимам, индивидуально подобранным для каждого вида сырья.

Наиболее изученным из препаратов является мидийный гидролизат лечебно-профилактического применения “МИГИ-К ЛП”, прошедший широкие клинические испытания и рекомендованный в качестве средства, повышающего иммунитет, обладающий гемостимулирующей и радиопротекторной активностью.

Целью исследований, проводившихся нами, являлось изучение состава и свойств БАД (гидролизатов), полученных из разного сырья, в сравнении с данными, характеризующими “МИГИ-К ЛП”.

Материалы и методы

Объектами исследований служили БАД из мяса мидий (“МИГИ-К ЛП”, “МФК-ЛП”, “МИГИ-К ЛП К-формы”, “МИГИ-К ЛП + витамин С”), рапаны (“Рапанин”), гонад кальмара (“Кальмарин”), отходов разделки морского гребешка (“Гремарин”), мактры, а также гидролизаты из молок лососевых и карповых рыб.

Для характеристики образцов применяли следующие методы анализа: содержание общего азота определяли по методу Кьельдаля с использованием автоазотоанализатора фирмы “Tekator” (Швеция), модели 1030; липидов – методом Фолча; жирнокислотного состава липидов – методом ГЖХ на приборе GC-17 фирмы “Shimadzu”; содержание сухих и минеральных веществ – по ГОСТ 7636-85; макро- и микроэлементный состав анализировали методом пламенно-ионизационной спектрофотометрии на приборе AA-670 фирмы “Shimadzu” (анализы выполнялись ВНИРО) и методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (анализ выполнен в институте геохимии и аналитической химии им. Вернадского).

Для определения аминокислотного состава и низкомолекулярных азотсодержащих веществ применяли автоматический аминокислотный анализатор AAA-835 фирмы “Hitachi” с последующей компьютерной обработкой данных по программе “Мультихром для Windows”.

Содержание хлорорганических соединений (пестицидов) определяли методом ГЖХ на приборе Chromatorac C-R4A фирмы “Shimadzu”.

Для определения содержания и фракционного состава меланоидинов применяли метод гель-фильтрации на колонках с Toyopearl HW-50F с последующим измерением величины адсорбции при длине волны 400 и 420 нм на СФ UV-260 фирмы “Shimadzu”. Расчет содержания меланоидинов осуществляли по формулам, специально выведенным нами на основании обработки данных экстинкции различных разведений “стандартных” меланоидинов на компьютере Hewlett Packard-80.

Определение биологической активности и токсикологические исследования выполнены в медицинском радиологическом научном центре РАМН (МРНЦ РАМН, г. Обнинск) под руководством д-ра биол. наук, проф. Конопляникова А.Г., а также в ГУ НИИ питания РАМН.

Определение биологической (радиозащитной и гемостимулирующей) активности проводили по утвержденным в 1975г Минздравом СССР “Методическим рекомендациям по вопросам определения численности кроветворных колониеобразующих единиц (КОЭ) с помощью тестов экзогенных и эндогенных селезеночных колоний”. Методики широко используются отечественными и зарубежными специалистами при изучении эффекта биологически активных соединений на уровне начальных звеньев кроветворной системы, которыми являются клетки стволового типа. В опытах использовали мышей-гибридов F1 (СВАхС57В/6), которым в течение пяти суток вводили перорально БАД из расчета 5 мл/кг массы тела. На пятые сутки мышей подвергали общему γ -облучению в дозе 6 Гр (аппарат “Луч”, мощность дозы 40 сГр/мин). На девятые сутки после облучения животных забивали, селезенки взвешивали (так как масса селезенки обычно хорошо коррелирует с числом эндоколоний и служит поэтому дополнительным количественным показателем реакции кроветворной системы на стимулирующее воздействие), фиксировали в растворе Буэна и подсчитывали на их поверхности количе-

ство колоний с диаметром более 0,2 мм. Кроме того, определяли количество ретикулоцитов в периферической крови [Сургучева и др., 1991]. Полученные результаты использовали для вычисления средних показателей массы селезенки и числа селезеночных колоний (КОЭ/селезенку) общепринятым статистическим методом. Значимость различий между показателями опытных и контрольной групп (которую составляли мыши, не получавшие никаких препаратов и подвергнутые γ -облучению в дозе 6 Гр) оценивали, используя уровень значимости $p < 0,05$.

Для изучения антистрессовой активности гидролизатов применяли разработанную основателем учения о стрессе, канадским ученым Г. Селье методику оценки клеточности тимуса (при более углубленном изучении также и методики оценки состояния ДНК в тимоцитах и другие тесты, широко изложенные в научной литературе и применяющиеся в различных модификациях). В данной работе использовали варианты создания стресса и оценки его эффекта, описанные в книге В.Н. Большакова с соавторами [1984].

При изучении хронической токсичности БАД опыты были поставлены на лабораторных животных двух видов: мышах-гибридах F1(СВА \times С57В1/6) и крысах линии Вистар, самцах, в возрасте трех месяцев у мышей и двух с половиной месяцев у крыс, массой в начале опыта около 20 ± 2 г (мыши) и 145 ± 10 г (крысы), содержащихся в обычных условиях лабораторного вивария, по 30 животных каждого вида. По 15 мышей и крыс находились в контрольных группах (забой проводили через четыре месяца после начала опыта), а по 15 мышей и крыс были в опытных группах – им перорально (через желудочный зонд) ежедневно вводили гидролизаты из расчета 5 мл/кг массы тела в течение 30 дней (забой 15 животных, как и в контроле, через четыре месяца после начала опыта или через три месяца после завершения дачи препарата).

В процессе наблюдения за мышами и крысами их периодически взвешивали, учитывали их общее состояние, активность, внешний вид. После забоя у крыс был взят материал для гистологического исследования тканей, а мыши были использованы для углубленного изучения состояния систем кроветворения и иммунитета по морфологическому составу крови и костного мозга.

Определение гемостимулирующей активности отдельных образцов гидролизатов проводили сотрудники лаборатории фармакологии Научного центра экспертизы и госконтроля лекарственных средств МЗ РФ. Активность определяли на фоне подавления иммунной системы, вызванного циклофосфаном. Животным (мышам линии СВА) опытных групп однократно внутрибрюшинно вводили 3%-ный раствор циклофосфана, а через 24 ч – подкожно испытуемый препарат в течение четырех дней. На седьмые сутки после введения циклофосфана у животных определяли массу тела и относительную массу селезенки; последняя характеризует активность препарата, его способность восстанавливать лимфоидную ткань, поврежденную введением циклофосфана. Препарат считают биологически активным, если разница между относительной массой селезенки между контрольной и опытной группой животных составляет не менее 20%.

Сотрудниками АзНИИРХ проведены исследования по определению антимуtagenной активности гидролизатов. Принцип оценки антимуtagenного потенциала препаратов основан на определении их способности подавлять генотоксичность перекиси водорода для *E. coli*, измеряемую методом билюминесцентного анализа [Птицын, 1996; Чистяков, Тихонова, 1996; Войнова и др., 2000].

Кроме того, БАД “Кальмарин”, “МИГИ-К ЛП+витамин С” прошли доклинические испытания в МОНИКИ им. Владимирского на группе больных с нарушенным обменом веществ и функции печени. Исследования проведены под руководством д-ра мед. наук Горенкова Р.В.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 представлены усредненные данные химического состава и биологической активности гидролизатов из различных видов сырья. Из приведенных данных следует, что все гидролизаты довольно близки по химическому составу,

содержанию сухих и азотистых веществ, липидов, минеральных веществ. Колебания в содержании основных компонентов в гидролизатах, с нашей точки зрения, обусловлены не столько химическим составом исходного сырья, сколько степенью концентрирования (упаривания) гидролизатов до определенного содержания сухих веществ и плотности. Нормативной документацией, утвержденной на “МИГИ-К ЛП”, “Рапанин”, “Кальмарин” допускаются колебания в содержании сухих веществ в пределах от 28 до 33%, что в свою очередь оказывает влияние и на содержание в гидролизатах других компонентов, в частности, общего азота и минеральных веществ, хотя, с другой стороны, нельзя исключить и зависимость содержания азотистых веществ в гидролизатах от уровня белка в исходном сырье. Из данных, приведенных в табл. 2 и 3, следует, что образцы характеризуются достаточно высоким содержанием таких незаменимых аминокислот, как лизин, валин, треонин, и относительно низким-метионина и цистина, что может быть связано с разрушением серусодержащих аминокислот в процессе кислотного гидролиза сырья. Из низкомолекулярных азотосодержащих компонентов в гидролизатах обнаружено присутствие олигопептидов, в т.ч. дипептид карнозин, саркозин, таурин и другие компоненты.

Таблица 1. Химический состав (%) и биологическая активность гидролизатов из различных видов сырья

Образец	Сухие в-ва	Общий азот	Липиды	Минеральные в-ва	Сумма меланоидинов, мг/мл	Биологическая активность		
						радиопротекторная, КОЭ/селезенку	гемостимулирующая, ретикулоциты, %	антистрессовая, масса тимуса, мг
“МИГИ-К ЛП”	32,47±0,84	1,96±0,12	0,2±0,05	16,5±0,2	42,95±5,30	4,45±0,05	3,20±0,21	32,6±02,8
“МИГИ-К ЛП + вит. С”	31,81±0,45	1,86±0,15	0,2±0,05	15,3±0,2	44,71±4,91	4,90±0,8	6,6±1,1	Не опред.
“МИГИ-К ЛП КОН-форма”	32,51±0,92	1,87±0,13	0,1±0,09	16,8±0,2	39,55±6,4	4,10±0,5	5,4±0,12	Не опред.
“Кальмарин”	32,60±0,42	2,04±0,33	0,2±0,08	16,5±1,1	50,5±8,50	7,0±0,90	4,3±0,4	45,0±4,0
“Рапанин”	29,0±1,10	2,0±0,20	0,3±0,09	16,5±1,8	40,8±2,60	4,9±0,4	3,66±0,12	51,0±3,0
“Гремарин”	28,4±1,65	1,85±0,10	0,2±0,07	16,2±2,1	40,9±1,62	6,0±0,5	4,6±0,3	Не опред.
“МФК ЛП” (10 партий)	29,1±1,20	1,71±0,16	0,1±0,09	17,2±3,5	41,72±8,32	3,8±0,4	2,9±0,3	Не опред.
Гидролизат								
из отходов разделки мактры	29,0±1,40	1,82±0,30	0,1±0,07	17,4±1,2	40,04±5,30	5,2±0,3	3,8±0,1	Не опред.
из молок карпа	31,2±1,10	2,03±0,3	0,1±0,03	15,5±0,7	42,10±2,5	6,5±0,3	4,8±0,4	32,70±1,9
из молок лососевых	30,6±2,0	2,01±0,2	0,2±0,09	15,9±1,6	30,2±4,8	2,9±0,2	2,9±0,4	39,1±2,0

Содержание липидов в гидролизатах незначительно, не превышает 0,3%, но они характеризуются относительно высоким уровнем ПНЖК. Особенно высокое содержание ПНЖК отмечено в липидах кальмарина (табл. 4), причем большая их часть представлена ω-3 эйкозапентаеновой и докозагексаеновой кислотами. В “МИГИ-К ЛП”, “Рапанине”, гидролизатах из молок преобладают мононенасыщенные жирные кислоты.

Общее содержание минеральных веществ в гидролизатах, по нашему мнению, в значительной степени определяется режимом гидролиза, а именно концентрацией соляной кислоты в гидролизуемой массе, поскольку основную часть минеральных веществ в гидролизатах составляет NaCl или KCl, образующиеся при нейтрализации гидролизатов щелочью.

В составе минеральных веществ гидролизатов присутствуют кальций, калий, натрий, железо, медь, кобальт, цинк, селен, хром. Содержание токсикантов (тяжелых металлов и хлорорганических соединений) значительно ниже санитарно допустимых норм.

Таблица 2. Аминокислотный состав белков гидролизатов, г/100 г белка

Аминокислота	“МИГИ-К ЛП”	“Гремарин”	“Кальмарин”	“Рапанин”	Мактра	Гидролизат из молок		“МКК-ЛП”, мг/100 г продукта
						лососевых	карповых	
Аспарагиновая кислота	7,93	10,54	6,20	7,31	2,14	3,61	7,67	2,19
Треонин	4,83	3,50	3,17	3,76	3,51	5,73	3,28	0,84
Серин	5,47	4,26	3,97	3,89	3,26	4,05	5,39	0,92
Глутаминовая кислота	13,07	12,90	8,57	12,12	10,95	5,66	7,54	3,14
Глицин	6,40	7,12	2,15	11,40	7,13	4,05	3,76	1,61
Аланин	5,44	5,54	3,41	4,68	3,54	3,33	4,90	1,54
Цистин	0,56	0,73	0,63	0,20	0,68	0,28	0,49	0,64
Валин	4,30	2,30	6,37	2,50	2,20	5,25	5,71	0,85
Метионин	2,55	2,00	1,74	2,04	2,10	0,94	1,25	0,71
Изолейцин	3,79	2,05	2,90	2,44	2,16	1,54	2,08	0,72
Лейцин	6,28	5,11	4,41	5,34	4,91	3,13	4,30	1,28
Тирозин	2,51	2,20	1,84	1,91	2,28	1,35	3,16	0,62
Фенилаланин	3,39	2,07	2,61	2,31	2,09	1,48	1,71	0,88
Лизин	8,41	3,59	5,26	6,19	3,59	4,24	7,22	1,87
Гистидин	1,19	1,02	1,33	1,25	1,12	1,00	1,19	0,31
Аргинин	1,13	7,41	2,83	5,93	7,41	13,67	4,87	1,49
Пролин	3,88	3,82	2,34	3,95	3,85	3,29	3,20	0,87
Таурин	4,01	3,91	5,3	2,30	9,55	–	–	Не опр.
Сумма:	85,14	80,07	65,03	79,52	72,47	62,60	67,72	20,48

Значительные колебания наблюдаются в содержании меланоидинов: от $30,2 \pm 4,8$ мг/мл в гидролизате из молок лососевых до $50,5 \pm 8,50$ мг/мл в “Кальмарине”. Возможно, что это связано с различным содержанием в исходном сырье углеводов, а если исходить из положения о том, что на степень образования меланоидинов, помимо других факторов, значительное влияние оказывает соотношение в реакционной среде карбоксильных и аминных групп [Сафронова и др., 1976; Rendleman, 1987], то и с различным содержанием белка.

Отмечены колебания и в биологической активности гидролизатов, хотя гидролизаты, полученные из всех видов исследованного сырья, обладают радиопротекторной и гемостимулирующей активностью, о чем свидетельствуют результаты биологических опытов на животных.

Радиопротекторная активность гидролизатов, полученных из различного сырья, колеблется от $2,9 \pm 0,20$ до $7,0 \pm 0,90$ (см. табл. 1). Наиболее высокая радиопротекторная активность наблюдается у “Кальмарина”, гидролизата из молок карпа и “Гремарина”, наиболее низкая – у гидролизата из молок лососевых.

Гемостимулирующая активность гидролизатов колеблется от $2,9 \pm 0,3$ до $6,6 \pm 1,1\%$. Наиболее низкая гемостимулирующая активность отмечена у гидролизатов из молок лососевых и “МФК ЛП”, наиболее высокая – у “МИГИ-К ЛП с витамином С”. К сожалению, не у всех образцов удалось определить антистрессовую активность, но из тех образцов, которые были проанализированы, наиболее высокой антистрессовой активностью обладают “Рапанин” и “Кальмарин”.

Установлено, что гидролизаты из новых видов сырья не оказывают токсического действия на живой организм, что подтверждают результаты морфологических и гистологических исследований органов и тканей подопытных животных.

Таблица 3. Аминокислотный скор белков гидролизатов из различных видов сырья, г/100 г белка

Аминокислота	Шкала ФАО/ВОЗ	"Кальмарин"		"Рапанин"		Гидролизат из						Гремарин		МИГИ-К ЛП		
		"Кальмарин"		"Рапанин"		мактры	МОЛОК ЛОСОСЕВЫХ		МОЛОК КАРПОВЫХ		в про- дукте	% к шкале	в про- дукте	% к шкале	в про- дукте	% к шкале
		в про- дукте	% к шкале	в про- дукте	% к шкале		в про- дукте	% к шкале	в про- дукте	% к шкале						
Изолейцин	4,0	2,90	72,5	2,44	61,0	2,16	54,0	1,54	38,5	2,08	52,0	2,05	51,3	3,79	94,75	
Лейцин	7,0	4,41	63,0	5,34	76,3	4,91	70,2	3,13	44,7	4,30	61,4	5,11	73,0	6,28	89,71	
Метионин +цистин	3,5	2,04	59,0	2,24	64,0	2,78	70,2	1,22	34,9	1,74	49,7	2,73	78,0	3,11	88,57	
Фенилаланин+ тирозин	6,0	4,45	74,2	4,22	70,3	4,37	72,8	2,83	47,2	4,87	81,2	4,27	71,2	5,90	98,33	
Треонин	4,0	3,17	79,3	3,76	94,0	3,51	87,8	3,61	90,3	3,28	82,0	3,50	87,5	4,83	120,75	
Валин	5,0	6,37	127,4	2,50	50,0	2,20	44,0	5,25	105,0	5,71	114,2	2,30	46,0	4,30	86,00	
Лизин	5,5	5,26	95,6	6,19	112,5	3,59	65,3	4,24	71,1	7,22	131,3	3,59	63,6	8,41	152,91	

Таблица 4. Жирнокислотный состав липидов в гидролизатах из разных видов сырья, % от суммы

Кислота	“МИГИ-К ЛП”	“Рапанин”	“Кальмарин”	Гидролизат из молока	
				лососевых	карпа
C 16:0	17,24	3,7	3,8	28,8	32,13
C 16:1 ω 9 ω 7 ω 5 ω 3	6,65	3,5	3,4	13,4	4,24
C 18:0	4,16	2,1	–	26,0	8,42
C 18:1 ω 9 ω 7 ω 5 ω 3	13,73	27,8	27,8	2,5	41,36
C 20:1 ω 9 ω 7 ω 5	6,63	18,9	18,0	18,0	11,18
C 18:2 ω 6 ω 3	1,73	3,2	–	0,6	0,66
C 20:2 ω 6	0,36	7,0	7,0	1,6	0,54
C 20:4 ω 6 ω 3	1,06	10,2	–	–	1,47
C 20:5 ω 3	6,02	16,0	26,0	5,6	–
C 22:6 ω 3	1,68	8,0	12,0	1,2	–
Мононенасыщенные	33,32	46,6	49,2	33,9	61,02
Полиненасыщенные	27,68	30,3	45,0	9,0	2,67
Насыщенные	28,59	15,8	3,0	54,8	36,37

В дополнение к токсикологическим исследованиям “Кальмарин”, “МИГИ-К ЛП К-формы”, хранившиеся при различных температурах, “Рапанин” и “Гремарин” исследовали на антимуутагенную активность. Данные, приведенные ниже, еще раз подтверждают, что исследованные БАД не проявляют токсичности и обладают довольно высокой антимуутагенной активностью.

Препарат	Антимуутагенная активность, %
“Кальмарин”	59,0
“МИГИ-К ЛП К-форма”	
$t_{xp} + 20 \text{ }^\circ\text{C}$	62,5
$t_{xp} + 5 \text{ }^\circ\text{C}$	62,5
“Рапанин”	63,6
“Гремарин”	61,0
Акулий хрящ (контроль)	24,0

Предварительные клинические испытания “Кальмарина”, проведенные в отделении профпатологии и ВТЭ МОНИКИ на больных с повышенной атерогенностью крови, показали, что “Кальмарин” достоверно снижает уровень холестерина в крови больных с нарушенным липидным обменом, но не оказывает существенного влияния на содержание в крови триглицеридов [Новикова и др., 1999].

“МИГИ-К ЛП + витамин С” испытывался на группе больных с метаболическими нарушениями, включающими гипертоническую болезнь, ИБС, сахарный диабет второго типа, нарушение липидного обмена в виде гиперлипидемии, нарушение функции печени (жировой гепатоз), объединенных в X-синдром, при сопутствующем диагнозе: панкреатит, дисбактериоз кишечника, хронический холецистит. Результаты показали, что прием “МИГИ-К ЛП + витамин С” хорошо переносится больными. Препарат оказывает положительный эффект на показатели липидного обмена – отмечены снижение индекса атерогенности крови в основном за счет фракции триглицеридов, улучшение функции печени при жировом гепатозе и снижение количества патогенной микрофлоры в кишечнике.

Выявлено иммуномодулирующее действие препарата, проявляющееся главным образом в нормализации показателей клеточного звена иммунитета и фагоцитарной системы.

Гидролизаты — это многокомпонентные системы, поэтому точно и однозначно определить, какие вещества в их составе отвечают за тот или иной вид биологической активности, весьма проблематично.

Если исходить из теории о том, что основополагающим фактором всех патологических явлений являются процессы свободно-радикального окисления и ПОЛ, инициируемые неблагоприятными внешними воздействиями на организм [Журавлев, 1982], например, облучением, которому подвергались животные в экспериментах, то радиопротекторную и гемостимулирующую активность гидролизатов можно, по-видимому, соотнести с наличием в их составе таких компонентов, как аминокислоты, таурин, ПНЖК, биогенные макро- и микроэлементы. Подтверждением этому являются литературные данные, свидетельствующие о том, что под воздействием указанных компонентов происходят обрыв реакции свободно-радикального окисления и ПОЛ, восстановление разрушенных структур клетки и активация ферментов антирадикальной защиты организма [Меньшикова, Зенков, 1994; Лобарева и др., 1995; Дуденко и др., 1996].

Гемостимулирующую активность гидролизатов, выявленную в экспериментах на животных, а также в клинических испытаниях, можно, по-видимому, соотнести с наличием в гидролизатах, помимо перечисленных выше компонентов, железа. Известно, что на кроветворение положительное влияние оказывают такие микро-нутриенты, как витамин С, цинк, никель, медь [Гичев Ю.Ю., Гичев Ю.П., 1997], которые также присутствуют в гидролизатах.

Гипотензивный и атерогенный эффект, установленный в клинических испытаниях “МИГИ-К ЛП”, “Кальмарина”, может быть обусловлен наличием в гидролизатах ПНЖК, в определенной степени наличием калия, кальция, магния и др. Доказано, например, что при увеличении потребления калия в составе пищевых продуктов или за счет БАД значительно снижается риск развития гипертонической болезни, инсульта и нарушения ритма сердца, а также риск избыточной агрегации тромбоцитов [Fang et al., 2000].

Гипохолестеринемическое действие гидролизатов, установленное клиническими испытаниями, может быть обусловлено не только наличием ω -3 ПНЖК, но и ионами хрома [Abraham et al., 1980], калия, других компонентов.

Возможно, что за проявление биологической активности гидролизатов, в частности за гипотензивное и атерогенное действие, отвечает таурин. Во всяком случае известно, что при приеме таурина в виде БАД больными с гиперхолестеринемией наблюдается достоверное снижение уровня общего холестерина и липопротеидов низкой плотности [Торкунов, 1997]. При этом таурин, который непосредственно участвует в метаболизме желчных кислот, увеличивает выведение холестерина из организма, подавляя его адсорбцию в кишечнике и ускоряя трансформацию эндогенного холестерина в желчные кислоты [Mizushima et al, 1996]. Кроме того, таурин обладает радиопротекторными свойствами [Ярцев и др., 1975].

По некоторым данным [Choi et al., 1989], ω -3 ПНЖК способны подавлять активность ГМГ-КоА редуктазы, одного из ключевых ферментов синтеза холестерина. Изомеры линолевой кислоты [Barsotelli, Berra, 1994] ингибируют развитие эпидермальной и поджелудочной опухолей, включаются в состав клеточных липидов и тем самым создают защиту клеток от активных кислородных метаболитов.

Учитывая литературные данные о том, что меланоидины обладают широким спектром биологического действия, благодаря чему они нашли применение в качестве биостимуляторов в животноводстве и ветеринарии, а также в медицине как препараты антикоагулянтного и ранозаживляющего действия [Телегина, Давидянц, 1995], нами была предпринята попытка соотнести биологическую активность гидролизатов с содержанием в них меланоидинов.

Однако при сопоставлении данных, характеризующих содержание меланоидинов в гидролизатах, с их биологической активностью, четкой зависимости не выявлено (рисунок), хотя с уверенностью можно сказать, что количество меланоидинов оказывает определенное влияние на активность, особенно в отношении радиопротекторных свойств гидролизатов. При этом следует отметить, что радиопротекторная и гемостимулирующая активность — предположительно две

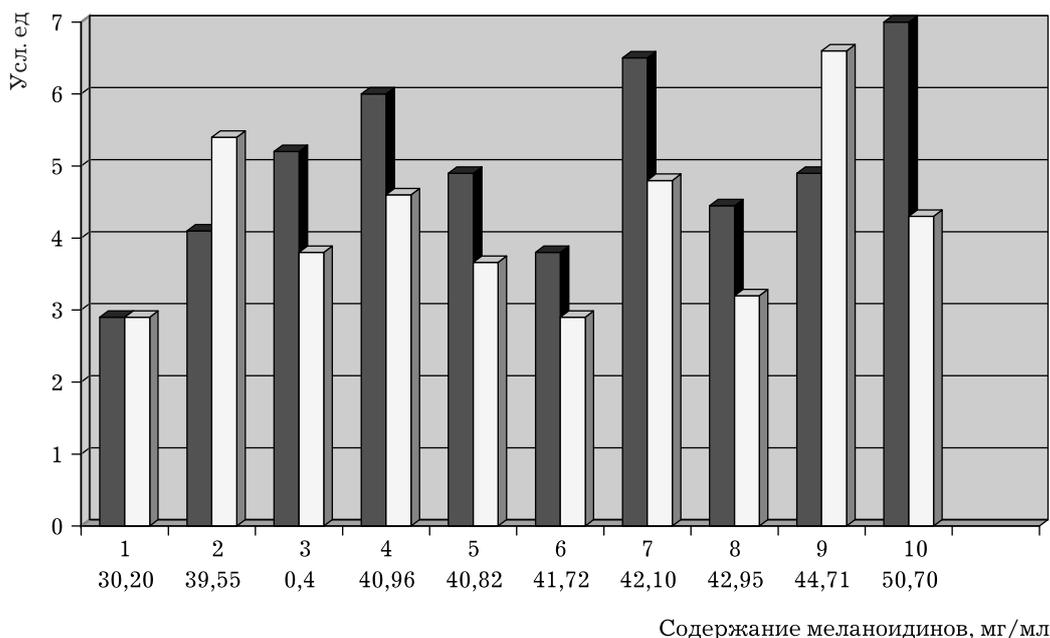


Рис. 1. Зависимость радиопротекторной и гемостимулирующей активности гидролизатов от содержания меланоидинов:

1 – Гидролизат из молок лососевых; 2 – “МИГИ-К ЛП К-форма”; 3 – Гидролизат из мактры; 4 – “Гремарин”; 5 – “Рапанин”; 6 – “МФК ЛП”; 7 – Гидролизат из молок карпа; 8 – “МИГИ-К ЛП”; 9 – “МИГИ-К ЛП + витамин С”; 10 – “Кальмарин”

конкурирующие величины: там, где высокая радиопротекторная активность (гидролизат из мактры, “Гремарин”, “Рапанин”, “МФК ЛП”, гидролизат из молок карпа, МИГИ-К ЛП, Кальмарин), гемостимулирующая активность низкая, и наоборот. К образцам, у которых гемостимулирующая активность выше радиопротекторной, относятся “МИГИ-К ЛП К-формы” и “МИГИ-К ЛП + витамин С”.

Выводы

1. Гидролизаты, полученные из гидробионтов и отходов их разделки, по химическому составу и биологической активности сопоставимы с характеристикой “МИГИ-К ЛП”.

2. Биологическая активность гидролизатов обеспечивается комплексом всех веществ, входящих в их состав.

Литература

Большаков В.Н. 1984. Энергетический обмен у полевок и его изменения в экстремальных условиях. Методические вопросы исследования. Раздел 4. Свердловск: Изд-во Уральского НЦ АН СССР, С. 39–46.

Бубнова О.М., Баум Р.Ф., Ашмаров В.В., Знаменская Е.В. 1997. Радиозащитная эффективность соединений природного происхождения // Третий съезд по радиационным исследованиям: Тезисы докладов.– Пушино.– Т. 1.– С. 164–165.

Валкицкий К.П., Векслер И.Г. 1987. Неспецифические стимуляторы реактивности организма и их применение в онкологии.– Рига: Зинатне.– С. 88–89.

Войнова Н.В., Тимошкина Н.Н., Чистяков В.А. 2000. Рекомбинантные штаммы *Esherichia coli*, используемые для биолюминесцентного теста на токсичность // Вопросы рыболовства.– Т. 1.– Вып. 2–3.– Ч. 1.– С. 85–86.

Гичев Ю.П., Гичев Ю.Ю. 1997. Введение в микронутриентологию.– Новосибирск.– 92 с.

Гончаренко Е.Н., Кудряшов Ю.Б. 1991. Противолучевые средства природного происхождения // Успехи современной биологии.– Т. 111.– Вып. 2.– С. 302–316.

ГОСТ 7636-85. Рыба, морские млекопитающие, морские беспозвоночные и продукты их переработки. Методы анализа.– 141 с.

Дуденко Н.В., Павлоцкая Л.Ф., Черных Н.Ф., Эйдельман М.М. 1996. К характеристике биологической эффективности пищевых рационов // Вопросы питания.– № 3.– С. 18–20.

- Журавлев А.И.** 1982. Развитие идей Б.Н. Тарусова о роли цепных процессов в биологии // Био-антиокислители в регуляции метаболизма в норме и патологии. – М.: Наука.– С. 3–36.
- Князев В.А.** 1996. Разработка и реализация Государственных научно-технических программ в области рационализации питания населения экологически неблагоприятных регионов России // Вопросы питания.– № 3.– С. 9–13.
- Лобарева Л.С., Денисов Л.Н., Якушева Е.О.** 1995. Витамины антиоксидантного действия и ревматические заболевания // Вопросы питания.– № 4.– С. 24–28.
- Меньшикова Е.Б., Зенков Н.К.** 1994. Окислительный стресс при воспалении // Успехи современной биологии.– Т. 117.– Вып. 2.– С. 155–171.
- Новикова М.В.** 1999. Лечебно-профилактические продукты из гидробионтов // Рыба и морепродукты.– № 1.– С. 35.
- Птицын Л.Р.** 1996. БиOLUMИнесцентный анализ SOS-ответа клеток *Escherichia coli* // Генетика.– Т. 32.– № 3.– С. 354–358.
- Сафронова Т.М., Ткаченко Т.А., Чураков В.Г., Шнейдерман С.И.** 1976. Характеристика меланоидинов, выделенных из консервированных моллюсков // Известия ТИНРО.– Т. 99.– С. 37–42.
- Сдвигова А.Г. и др.** 1993. Коррекция ПНЖК в комплексе с антиоксидантами перекисного окисления липопротеинов при экспериментальном атеросклерозе // Вопросы медицинской химии.– Т. 39.– С. 12–16.
- Синяков А.Ф.** 1990. Стимуляторы жизни.– М.: Наука.– С. 3–31.
- Стирчев В.Б.** 1997. Современные подходы к медико-биологическому обоснованию обогащения пищевых продуктов микронутриентами // Первый Международный симпозиум “Натуральные биокорректоры: питание, здоровье, экология”. Тезисы докладов.– М.– С. 9–10.
- Сургучева Л.М., Бударков В.А., Шведов О.Г. и др.** 1991. Характеристика иммуностимуляторов по тесту эндогенного колониеобразования в селезенке // Всесоюзная конференция “Проблемы ликвидации последствий аварии на Чернобыльской АЭС в агропромышленном производстве – пять лет спустя: итоги, проблемы, перспективы”. Тезисы докладов.– Т. 2.– Обнинск.– С. 51–52.
- Телегина Т.А., Давидянц С.Б.** 1995. Реакция Майяра: аминокарбонильные взаимодействия *in vivo* и меланоидины // Успехи биологической химии.– Т. 35.– Пущино: ОНТИ ПНЦ РАН.– С. 229–266.
- Торкунов П.А.** 1997. Кардиопротекторное действие таурина // Экспериментальная и клиническая фармакология.– № 60 (5).– С. 72–77.
- Тутельян В.А.** 1996. Биологически активные добавки к пище: прошлое, настоящее, будущее // Сборник тезисов II Международного симпозиума “Питание и здоровье: БАД к пище”.– М.– С. 164–166.
- Чистяков В.А., Тихонова Л.С.** 1996. Принципы скрининговой оценки генотоксичности химических веществ и препаратов в рыбохозяйственных исследованиях // Основные проблемы рыбного хозяйства и охраны рыбохозяйственных водоемов Азовского бассейна: Сборник научных трудов АзНИРХ.– С. 68–71.
- Ярцев Е.И., Гольдберг Е.Д., Колесников Ю.А., Докушина Г.А.** 1975. Таурин (фармакологические и радиозащитные свойства).– М.: Атомиздат.– 156 с.
- Abraham A.S., Sonnenblick M., Eini M. et al.** 1980. Effekt of chromium on established atherosclerotic plaques in rabbits / *J. Clinic Nut.*– № 33 (11).– P. 2294–2298.
- Barsottelli E., Berra B.** 1994. Acidi grassi ω -3 hrevenzione della trombosi e aterosclerosi. *Riv. Stal. Sostanze grasse.*– V. 71.– N. 1.– P. 11–15.
- Choi J.S., Goto S., Ifeda J., Sagano M.** 1989. Effect of dietary ω -3 poliunsaturated fatty acids on cholesterol synthesis and degradation in rats of differents ages / *Lipids.*– V. 24.– P. 45–50.
- Fang J., Madhavan S., Alderman M.** 2000. Dietary potassium. Intake and stroke mortality. *Stroke.*– V. 31.– P. 1532.
- Mizushima S., Nara Y., Sawamura M., Yamori Y.** 1996. Effects of oral taurine supplementation on lipids and sympatetic nerve tone / *Adv. Exp. Med. Biol.* v. 403, P. 615-622.
- Rendleman J.A.** 1987. Complexation of calcium by melanoidin and its role in determining Bioavailability / *J. Food Sci.*– V. 52.– N. 6.– P. 1699–1705.

УДК 664.951:7:664.959

М.В. Новикова

ПРИМЕНЕНИЕ МИДИЙНОГО ГИДРОЛИЗАТА В ТЕРАПЕВТИЧЕСКИХ И КОСМЕТИЧЕСКИХ ЦЕЛЯХ

Доклиническими и клиническими испытаниями установлено, что гидролизаты из мяса мидий (МИГИ-К ЛП и МИГИ-К ЛП К-формы), получаемые по разработанной нами технологии, обладают высокой биологической активностью. Гидролизаты — многокомпонентные системы, содержащие макро- и микроэлементы, олигопептиды, свободные аминокислоты [Новикова и др., 1998]. По некоторым данным [Шульц, Ширмер, 1982], аминокислоты обладают фонофоретической активностью. По заключению кафедры фармакогнозии и ботаники Рязанского Госуниверситета им. Акад. Павлова, аминокислотный состав гидролизатов до и после воздействия ультразвука идентичен [Аверина и др., 1999], что послужило основанием для изучения возможности применения МИГИ-К ЛП в качестве контактной среды при УЗ-терапии больных дегенеративно-дистрофическими заболеваниями суставов и остеохондрозом пояснично-крестцового отдела позвоночника. Эти исследования были проведены в 1998–1999 г. поликлиникой при УВД Рязанской области в соответствии с хоздоговором с ВНИРО. Для УЗ-терапии суставных заболеваний применяли аппарат УЗТ-101, используя в качестве контактной среды мази на основе ланолина, содержащие 3 % МИГИ-К ЛП. В контрольной группе в качестве контактной среды применяли ланолин.

УЗ-терапия больных (по 30 человек в группе) проводилась ежедневно в течение 12 дней. Эффективность лечения оценивалась по клиническим признакам через три, семь, двенадцать процедур и через два месяца после завершения курса.

Полученные результаты показали, что при сочетанном применении УЗ-терапии и 3% МИГИ-К ЛП лечебный эффект у больных выражался в уменьшении или полном исчезновении болевого синдрома, в увеличении объема движений в пораженных суставах (гонартроз, кокартроз и остеохондроз позвоночника). При использовании в качестве контактной среды мази с 3% МИГИ-К ЛП при УЗ-терапии достигался более быстрый и устойчивый терапевтический эффект, чем в контрольной группе [Аверина и др., 1999; Аверин и др., 1999].

МИГИ-К ЛП в качестве компонента контактной среды был использован специалистами детской клинической больницы № 20 (г. Москва) при лечении и ранней реабилитации детей с острой хирургической патологией, травмами черепно-мозговыми и периферической нервной системы. В этих испытаниях МИГИ-К ЛП вносили в гели “Элкон” фирмы “Гельтек”.

При лечении детей для электростимуляции применялся аппарат “Омнистим-02”. Под наблюдением находились 134 ребенка в возрасте от трех до 14 лет. Показанием для применения электростимуляции была динамическая кишечная непроходимость с соответствующими проявлениями со стороны внутренних органов, обусловленными тяжестью основной патологии и проведенного хирургического вмешательства. Результаты исследований показали, что использование в

качестве контактной среды гелей, содержащих МИГИ-К ЛП, позволяет снизить кожное сопротивление в 2 раза и уменьшить силу тока при сохранении достаточного уровня возбудимости подлежащих тканей [Васильева и др., 2000].

В рамках хоздоговора с ВНИРО Рязанским областным кожно-венерологическим диспансером и ООО “Парацельс плюс” (г. Москва) были проведены испытания по применению гелей “Элкон” с добавками 3 и 10 % МИГИ-К ЛП и МИГИ-К ЛП К-формы в качестве контактной среды при электро- и УЗ-стимуляции лифтинга кожи аппаратом Medi-Myo-Therm-exclusiv (Германия). Результаты показали, что выраженный эффект от процедуры наступал не после пятой процедуры, как обычно, а после третьей–четвертой. Путем измерения силы тока, проходящего через ткани тела, установлено снижение активного сопротивления кожных покровов к постоянной составляющей импульсного тока при использовании гелей с 10% МИГИ-К ЛП К-формы с 54–62 кОМ до 15–19 кОМ у 25 человек, при 3%-ной его концентрации активное сопротивление снижалось до 18–25 кОМ. Устойчивый лифтинг кожи лица и внутренней поверхности бедер достигался после пяти процедур УЗ-терапии и пяти процедур микротоковой электростимуляции.

При использовании гелей с МИГИ-К ЛП эффект лифтинга был слабее выражен и менее устойчив.

На основании результатов проведенных исследований можно сделать вывод, что гели “Элкон” с добавлением 3–10 % МИГИ-К ЛП и МИГИ-К ЛП К-формы являются хорошей контактной средой для УЗ- и микротоковой терапии различных заболеваний и повышения лифтинга кожи.

Литература

Аверина Н.П., Аверин С.В., Караваев Н.С. 1999. Сочетанное применение препарата МИГИ-К ЛП и ультразвука у больных гонартрозом и кокартрозом в стадии стихающего обострения // Успехи теоретической и клинической медицины.– Вып. 3.– С. 264–265.

Аверин С.В., Аверина Н.П., Караваев Н.С. 1999. Применение препарата МИГИ-К ЛП и ультразвука у больных остеохондрозом пояснично-крестцового отдела позвоночника // Вопросы, курортологии, физиотерапии и лечебной физической культуры.– № 6.– С. 39.

Васильева М.Ф., Доманский В.Л., Чернышева Т.А. и др. 2000. Использование аппарата “Омнистим-02” в лечении детей с острой хирургической патологией и черепно-мозговой травмой // Материалы конференции “Биомедприбор-2000”.– М.– 24–26 октября 2000 г.

Новикова М.В., Рехина Н.И., Беседина Т.В., Королев А.Н. 1998. Пищевая биологически активная добавка из мидий / Вопросы питания.– № 1.– С.10–13.

Шульц Г., Ширмер Р. 1982. Принципы структурной организации белков.– М.: МИР.– 354 с.

УДК 668.393.58

А.В. Подкорытова

ОБОСНОВАНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МОРСКИХ БУРЫХ ВОДОРΟΣЛЕЙ В КАЧЕСТВЕ ИСТОЧНИКА ЙОДА И ДРУГИХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

В последние годы во многих регионах России сложилась неблагоприятная обстановка в результате загрязненности окружающей среды радионуклидами и тяжелыми металлами. Возникли проблемы по обеспечению населения йодсодержащими продуктами и, как следствие, увеличилось количество заболеваний, связанных с йоддефицитом и ионизирующим облучением. Особенно это касается населения, проживающего на территориях, подвергнутых экологическим катастрофам и удаленных от морских побережий, где почвы, вода обеднены йодом. Однако в районах, расположенных в непосредственной близости к морю, также обнаруживают заметный дефицит йода [Тейге, 2000]. Йод относится к жизненно необходимым микроэлементам питания: суточная потребность в нем составляет 100–200 мкг, и за всю жизнь человек потребляет 3–5 г йода [Тутельян и др., 1999].

Бурые морские водоросли в процессе роста и развития накапливают уникальные, часто несвойственные растениям суши, органические и минеральные вещества, в том числе и йод, содержание которого колеблется от 0,01 до 0,7% от массы сухих водорослей, в форме минеральных и органических соединений. Минеральный йод — это главным образом соли иодиды (I) и иодаты (IO₃⁻). Органический йод присутствует в виде соединений с белками бурых водорослей, это моно- и дийодаминокислоты: моно- и дийодтирозин, дийодтиронин и тироксин, необходимые для деятельности щитовидной железы [Барашков, 1972; Корзун и др., 2002]. Содержание неорганического и органического йода зависит от вида водоросли и ее возраста. В *Laminaria japonica* минеральные соли йода содержат 88,3 % иодидов от общего содержания йода в водоросли и 1,4 % иодатов. На долю органически связанного йода приходится 10,3 % [Вишневская, 2003].

В прибрежных водах морей России произрастает более 200 видов бурых водорослей (Phaeophyta). Промысловые запасы бурых водорослей Северного бассейна — Белого, Баренцева морей — определяются ламинариевыми водорослями (*Laminaria saccharina*, *L. digitata*, *L. hyperborea*, *Alaria esculenta*) и фукусовыми (*F. vesiculosus*, *F. distichus*, *F. serratus*, *A. nodosum*) [Пронина, 2002]. Российское побережье Черного моря богато запасами цистозирры (*Cystoseira crinita*, *C. barbata*) [Корзун и др., 2002].

Промысловые запасы бурых водорослей в дальневосточных морях определяются в основном 30-ю видами, главным образом ламинариевыми. Традиционно добывают *Laminaria japonica*, *L. angusta*, *L. yezoensis*, *L. bongardiana*, *L. longipes*, *Cymathera japonica*. Эти виды ламинариевых водорослей особенно богаты биологически активными веществами, содержат (% на сухое вещество) альгиновых кислот 25–38 %,

маннита 10–20 %, фукоидана 1–3 %, белка 12–17 % [Подкорытова, Суховеева, 2002].

В азотсодержащие соединения бурых водорослей входят моно- и дийодоаминокислоты. В составе белка водорослей обнаруживают от 15 до 24 индивидуальных аминокислот (АК) [Барашков, 1972]. Преобладающие аминокислоты – аспарагиновая (9,2–10,2 %) и глутаминовая (21,9–51,0%) кислоты, аланин (16,8–19,6 %), серин (2,9–7,7 %), аргинин (5,2–9,4 %), тирозин (0,10–0,15%) (от общего содержания АК) (см. табл. 2). Количество незаменимых аминокислот невелико – лизина, валина, метионина, фенилаланина, лейцина содержится от 0,1 до 0,9%. Бурые водоросли синтезируют свободные аминокислоты (САК), которые легко усваиваются организмом. Свободные аминокислоты, и особенно глутаминовая кислота, содержание которой достигает 50% от суммы САК, формируют вкусовые качества съедобных бурых водорослей, а также выполняют определенные физиологические функции в растениях, участвуя в развитии репродуктивных органов [Подкорытова, Шмелькова, 1983; Крупнова, Подкорытова, 1985]. Кроме того, глутаминовая кислота необходима для нормального функционирования организма человека, она участвует в обменных процессах центральной нервной системы, улучшает функции головного мозга [Зими́на, Подкорытова, 1976].

С другой стороны, важно, что в составе белка бурых водорослей присутствуют как в свободном, так и в связанном состоянии аминокислоты – тирозин и фенилаланин, которые необходимы для синтеза гормонов щитовидной железы – тироксина и тиронина [Вишневская, 2003]. В организме человека синтез гормонов щитовидной железы невозможен даже при достаточном поступлении йода в отсутствие этих аминокислот. Тирозин не является незаменимой аминокислотой, и синтез его в организме человека происходит при наличии другой аминокислоты – фенилаланина. В связи с этим для нормального функционирования щитовидной железы в организм человека с пищей должна поступать хотя бы одна из этих аминокислот: тирозин или фенилаланин.

Ламинариевые водоросли богаты минеральными веществами, в состав которых входят все биогенные жизненно необходимые макро- и микроэлементы: калий, магний, кальций, натрий, железо, молибден, марганец, медь, цинк, селен (см. табл. 3). Содержание большинства из них в организме ничтожно, например, селена, но отсутствие хотя бы очень незначительной части любого жизненно необходимого элемента приводит к серьезным заболеваниям [Тутельян и др., 1999]. Содержание селена в ламинариях в среднем составляет 0,66–0,70 мг/кг сухой водоросли [Ковековдова и др., 2001], что позволяет использовать их в качестве источника данного элемента. В связи с этим водоросли рассматриваются как полноценный источник микро- и макроэлементов для человека.

Некоторые микроэлементы могут быть синергистами или антагонистами йода. Например, медь является синергистом йода, и совместное применение солей меди и йода при профилактических мероприятиях зоба оказывает в два раза лучший эффект, чем только йода. С другой стороны, марганец препятствует накоплению йода щитовидной железой и вызывает авитаминоз. Кобальт тоже способствует лучшему усвоению йода и, кроме того, усиливает кроветворное действие меди и железа. В зависимости от степени дефицита вышеуказанных микроэлементов может наблюдаться эндемия зоба легкой и тяжелой формы. Особая роль принадлежит микроэлементу селену, так как селен и йод участвуют в метаболизме тиреоидных гормонов щитовидной железы [Корзун и др., 2002].

Таким образом, очевидно, что натуральные бурые морские водоросли содержат три необходимых составляющих для устранения йоддефицита в организме человека: **йод, микроэлементы и аминокислоты, участвующие в синтезе гормонов щитовидной железы**, что обосновывает их использование в качестве средства профилактики и лечения заболеваний щитовидной железы.

Для населения наиболее привычны пищевые продукты из ламинарии в виде первых блюд и салатов, которые употреблять действительно полезно. Но в процессе кулинарной обработки (замачивания и варки в воде) водоросли практически полностью теряют минеральные элементы, свободные аминокислоты, маннит и растворимые формы органического и минерального йода [Подкорытова, Виш-

невская, 2003]. Поэтому для обеспечения организма йодом, который остается в ламинарии в органически связанной с белками и клетчаткой водорослей трудно усвояемой форме, а также другими необходимыми элементами следует ежедневно употреблять не менее 200–300 г ламинарии в составе пищевых продуктов, что для человека достаточно сложно.

В последнее время стали популярными у населения биологически активные добавки (БАД), которые применяют для коррекции питания и с целью лечения некоторых заболеваний. Йоддефицит и связанные с этим заболевания обычно ликвидируют использованием в пищу йодированных продуктов питания, йодированной поваренной соли или йодсодержащих препаратов. Доступными и биологически оправданными считаются БАДы, изготовленные с использованием измельченных в порошок ламинариевых водорослей (пищевого порошка), собранных в экологически чистых районах, а также экстрактов из водорослей, содержащих растворимые вещества: йод, аминокислоты и микроэлементы [Подкорытова, Вишневская, 2003].

Пищевой водорослевый порошок изготавливают из ламинариевых водорослей, как наиболее богатых биологически активными веществами. В пищевой порошок входят все компоненты из состава натуральных водорослей (табл. 1).

Таблица 1. Химический состав порошка из ламинарии японской (*Laminaria japonica*) (в расчете на сухое вещество)

Компоненты	Содержание	
	г/100 г порошка	мг/кг
Сумма органических веществ	71,8	718000,0
Альгиновая кислота	30,0	300000,0
Маннит	14,0	140000,0
Фукоидан	1,0	10000,0
Ламинаран	1,0	10000,0
Азотсодержащие соединения	17,8	178000,0
Липиды	0,6–1,5	600–1500
Сумма минеральных веществ	28,2	282000,0

Азотистые соединения пищевого порошка из ламинарии содержат аминокислоты, определяемые в белках бурых водорослей после гидролиза (табл. 2). Около 50% от общего содержания белка приходится на свободные аминокислоты. В количественном отношении в составе свободных аминокислот превалируют глутаминовая и аспарагиновая кислоты, аланин и треонин, а также содержатся метионин и фенилаланин.

Все жизненно необходимые микро- и макроэлементы обнаруживаются в пищевом порошке из ламинарии и с его помощью можно балансировать элементный состав биологически активных добавок и других продуктов (табл. 3).

В последние годы разными фирмами и научно-исследовательскими институтами разработаны и выпускаются БАДы, выполняющие различные функции, главным образом функции регуляторов деятельности щитовидной железы, не уступающие, а часто превосходящие по составу и действию импортные аналоги. БАДы отличаются добавками, наполнителями (МКЦ, крахмал или др.) и содержанием биологически активных компонентов: йода, аминокислот (тирозина и фенилаланина) (табл. 4).

Наряду с выполнением основной функции — снабжения организма йодом, макро- и микроэлементами и аминокислотами БАДы, содержащие порошок ламинарии японской, гарантированно работают как энтеросорбенты радионуклидов и тяжелых металлов благодаря высокому содержанию в них альгинатов, а также являются источниками природных витаминов группы В₁₂, В₆, РР, каротиноидов (провитамина А).

Таблица 2. Аминокислотный состав порошка из ламинарии японской

Аминокислота	Символ	Содержание	
		г/100 г	мг/кг
Аспарагиновая кислота	Asp	0,92	1830,0
Треонин	Thr	0,40	780,0
Серин	Ser	0,40	760,0
Глутаминовая кислота	Glu	2,12	4230,0
Глицин	Gly	0,41	810,0
Аланин	Ala	0,85	1710,0
Цистин	Cys	0,05	100,0
Валин	Val	0,49	920,0
Метионин	Met	0,20	400,0
Изолейцин	Ile	0,35	700,0
Лейцин	Leu	0,53	1060,0
Тирозин	Tyr	0,20	400,0
Фенилаланин	Phe	0,30	610,0
Лизин	Lys	0,40	800,0
Гистидин	His	0,10	200,0
Аргинин	Arg	0,43	860,0
Пролин	Pro	0,60	1200,0

Таблица 3. Макро- и микроэлементный состав пищевого порошка из ламинарии

Компоненты	Символ	Содержание	
		г/100 г	мг/кг
Макроэлементы:			
Кальций	Ca	1,56	15600
Натрий	Na	0,47	4700
Калий	K	4,90	4900
Магний	Mg	1,11	1110
Микроэлементы:			
Кобальт	Co	0,00058	5,8
Никель	Ni	0,00060	6,0
Молибден	Mo	0,00010	1,0
Марганец	Mn	0,00029	2,9
Железо	Fe	0,00020	2,00
Цинк	Zn	0,000040	0,40
Стронций	Sr	0,000028	0,28
Свинец	Pb	0,00003	0,30
Олово	Sn	0,0000039	0,039
Хром	Cr	0,00003	0,30
Медь	Cu	0,000083	0,83
Кадмий	Cd	0,000001	0,01
Селен	Se	0,000001	0,01
Йод	I	0,20000	200,0

Таблица 4. Химический состав йодсодержащих биологически активных добавок (БАД) с натуральным пищевым порошком из бурых водорослей

БАД	Количество белка, %	Содержание в 0,5 г (одной таблетке, капсуле)			
		минеральных веществ, мг	альгиновой к-ты, мг	маннита, мг	йода, мкг
“Ламинария-плюс”, г. Мурманск	8,5	89,0	122,5	29,5	170
“Витальгин”*, биополимеры, г. Партизанск	12,6	81,5	151,5	35,5	500
“Маринид”, г. Москва	5,6	37,5	42,0	26,5	200
“Модифилан”, г. Южно-Сахалинск	6,4	52,5	236,5	16,5	25
“Ламинария”, г. Бийск	10,8	62,5	150,0	15,5	50
“Маринил”, Швеция	7,5	71,0	105,5	19,5	1000
“Альга прима – оптимa”, г. С.-Петербург	6,8	77,0	52,5	-	200
“Барба-ЙОД”, Украина	5,4	81,9	42,1	10,4	90

*“Витальгин” содержит аскорбиновую кислоту и глюкозу.

Широкий спектр макро- и микроэлементов, аминокислот, йода и альгиновых кислот в БАДах позволяет их использовать в качестве высокоэффективных био-корректоров и отнести к группе природных энтеросорбентов, так как они в своем составе содержат до 30% альгинатов. Этот природный ионообменник связывает в желудочно-кишечном тракте тяжелые металлы кадмия и свинца, радионуклиды стронция и цезия и выводит их из организма естественным путем, при этом подерживается нормальный уровень железа в тканях органов и крови [Подкорытова и др., 1998].

Достоверность выведения из организма радионуклидов стронция и цезия при использовании порошка из ламинарии была доказана исследованиями, проведенными в лаборатории профилактики внутреннего облучения Центра радиационной медицины г. Киева [Корзун и др., 1992, 1993]. В экспериментах на беспородных самках белых крыс массой 140–150 г было изучено влияние порошка из ламинарии японской в сравнении с влиянием натриевых и кальциевых солей альгиновой кислоты на динамику накопления цезия-137 и стронция-85. В опытах к рациону животных добавляли по 400 мг на крысу порошка из ламинарии и соли альгиновой кислоты. Контрольная группа животных содержалась на виварном рационе. Через неделю после адаптации животным к рационам в течение 30 дней ежедневно в корм вносили 0,41 КБк на животное цезия-137 и 0,82 КБк на животное стронция-85. Содержание радиоизотопов в организме крыс измеряли по гамма излучению цезия-137 и стронция-85 через сутки после первого поступления изотопов и в дальнейшем через трое суток на метрологически обеспеченном спектрофотометре “ОРТЕС” (США). Полученные результаты о снижении уровня накопления радиоизотопов свидетельствуют об адекватном этому процессу содержания альгиновой кислоты в рационе (табл. 5). При систематическом применении БАДов с порошком ламинарии в течение не менее трех месяцев можно избавиться от старых радионуклидов стронция, также как и при применении чистых альгинатов [Аминина и др., 1994]. Это связано с тем, что радиоактивный стронций, даже осевший в тканях, в процессе метаболизма по циркуляторному механизму поступает в кровяное русло. Кровь обеспечивает жидкостью слюну, желудочный и кишечный соки, желчь, поэтому некоторая часть ионов радиоактивных элементов или тяжелых металлов поступает в желудочно-кишечный тракт, где связывается с альгинатами прочными химическими связями и выводится из организма. Таким образом, можно прекратить круговорот радионук-

лидов и тяжелых металлов в органах и тканях человека, а Ca, K, Mg, Co, Zn, Fe, Se и другие жизненно необходимые макро- и микроэлементы ввести в организм.

Таблица 5. Снижение накопления стронция-85 и цезия-137 в организме крыс под влиянием продукции из водорослей, % от контроля

Продукт	Содержание, %		% снижения накопления	
	альгиновой к-ты	кальция	стронция-85	цезия-137
Порошок из натуральной сушеной ламинарии	30,0	1,5	26,7	16,3
Альгинат кальция	63,5	11,8	66,9	18,6
Альгинат натрия	66,8	0,6	50,9	16,2
Альгинат натрия-кальция	64,4	4,0	66,3	18,7

БАДы, содержащие пищевой порошок из ламинарии, показаны к применению для детей, беременных женщин, кормящих матерей. Их регулярное употребление позволяет обеспечить организм необходимыми микроэлементами, витаминами, глутаминовой кислотой, йодом и другими веществами. Результаты испытаний БАД на основе порошка ламинарии показали, что эти продукты относятся к неспецифическим иммуномодулирующим средствам, которые могут использоваться при различных формах патологий, включающих аллергические заболевания и различные формы иммунодефицита. Благодаря введению в БАД аскорбиновой кислоты повышаются окислительно-восстановительные процессы в организме, улучшается регенерация тканей и нормализуется проницаемость капилляров. Сбалансированное сочетание ингредиентов в составе порошка из ламинарии способствует эффективному всасыванию йода в желудочно-кишечном тракте. БАДы, содержащие порошок ламинарии, в отличие от многих природных сорбентов, которые рекомендуется принимать курсами с перерывами в три-четыре недели, можно применять в качестве ежедневной добавки к пищевому рациону как природного поливитаминного, минерального и йодсодержащего комплекса для обогащения организма необходимыми микронутриентами [Тейге, 2000].

Литература

- Аминина Н.М., Подкорытова А.В., Корзун В.Н.** 1994. Влияние альгиновой кислоты и ее солей на динамику накопления ^{85}Sr и ^{137}Cs в организме крыс // Радиационная биология. Радиоэкология.– Вып. 4–5.– С. 703–712.
- Барашков Г.К.** 1972. Сравнительная биохимия водорослей.– М.: Пищевая пром-сть.– 355 с.
- Вишневская Т.И.** 2003. Комплексная технология йод- и альгинатсодержащих продуктов из бурых водорослей дальневосточных морей // Автореф. дисс. на соиск. уч. ст. канд. техн. наук.– Владивосток.– 24 с.
- Зимина Л.С., Подкорытова А.В.** 1976. Определение глутаминовой кислоты в водорослях // Известия ТИНРО.– Владивосток.– Т. 99.– С. 19–22.
- Ковековдова Л.Т., Иваненко Н.В., Симоконь М.В., Щеглов В.В.** 2001. Мышьяк и селен в промысловых гидробионтах акваторий Приморья // Известия ТИНРО, Владивосток.– С. 3–8.
- Корзун В.И., Воронова Ю.Г., Парац А.И., Рогальская Л.А., Подкорытова А.В.** 1992. Альгинаты в профилактике внутреннего облучения стронцием // Медицинская радиология.– № 3.– С. 31–34.
- Корзун В.И., Сагло В.И., Беседина Т.В., Воронова Ю.Г., Подкорытова А.В.** 1993. Опыт использования продуктов моря в питании населения, проживающего в районах жесткого радиационного контроля // Вопросы питания.– № 2.– С. 36–38.
- Корзун В.И., Сагло В.И., Парац А.И.** 2002. Морские водоросли как средство профилактики и лечения патологии щитовидной железы // Материалы 1-й Международной конференции “Морские прибрежные экосистемы: водоросли, беспозвоночные и продукты их переработки”.– М.: Изд-во ВНИРО.– С.201–207.
- Крупнова Т.Н., Подкорытова А.В.** 1985. Морфобиологические группы *Laminaria japonica* Aresch и их биохимические особенности // Растительные ресурсы.– Т. 21.– Вып. 2.– С. 210–216.

Подкорытова А.В., Аминина Н.М., Левачев М.М., Мирошниченко В.А. 1998. Функциональные свойства альгинатов и их использование в лечебно-профилактическом питании // Вопросы питания.– № 2.– С.26–29.

Подкорытова А.В., Шмелькова Л.П. 1983. Пищевая и техническая ценность ламинарии японской, культивируемой в Приморье // Известия ТИНРО.– Т. 108.– С. 111–116.

Подкорытова А.В., Вишневская Т.И. 2003. Морские бурые водоросли–естественный источник йода // Парафармацевтика.– № 2.– С. 22–23.– № 3.– С. 18–20.

Подкорытова А.В., Суховеева М.В. 2002. Распределение, химический состав и использование ламинариевых водорослей дальневосточных морей // Материалы Международной конференции “Морские прибрежные экосистемы: водоросли, беспозвоночные и продукты их переработки”.– М.: ВНИРО.– С. 174–182.

Пронина О.А. 2002. К вопросу оценки состояния запасов промысловых водорослей Белого моря и перспективы их использования // Материалы 1-й Международной конференции “Морские прибрежные экосистемы: водоросли беспозвоночные и продукты из переработки”.– М.: Изд-во ВНИРО.– С. 88–95.

Тейге Т.В. 2000. Профилактика и лечение эндемического зоба у детей с применением биологически активных веществ морских гидробионтов // Автореф. дисс. на соиск. уч. ст. канд. мед. наук.– Владивосток.– С. 26.

Тутельян В.А., Суханов Б.П., Австриевских А.Н., Позняковский В.М. 1999. Биологически активные добавки в питании человека.– Томск: Изд-во НТЛ.– 296 с.

УДК 664.959

*Н.Н. Сидоров, Н.П. Боева, В.М. Белоцерковец,
А.М. Макарова, Ю.А. Шатилова, А.Г. Конопляников**

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНОЙ ДОБАВКИ “КОНЦЕНТРАТ- ω 3”. ИЗУЧЕНИЕ ЕЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

Лечебно-профилактические препараты на основе рыбных жиров морского происхождения давно уже используются в медицинской практике при лечении гиполипидемии и связанных с ней сердечно-сосудистых заболеваний, благодаря наличию в них ω 3 полиненасыщенных жирных кислот эйкозапентаеновой (ЭПК) и докозагексаеновой (ДГК).

В настоящее время в России вырабатывается широкий ассортимент лечебно-профилактических препаратов гипохолестеринемического характера из рыбных жиров, отличающихся лишь различными приемами их получения, но имеющих практически одинаковый естественный жирнокислотный состав с суммарным содержанием ЭПК и ДГК кислот 12–17% от общей суммы кислот [Боева и др., 2001, 2002].

В последние годы в мировой практике показаны положительные результаты в направлении использования высокоочищенных препаратов ω 3 жирных кислот, содержащих от 55 до 85% ЭПК и ДГК в виде их этиловых эфиров. Данные препараты оказались эффективными даже при лечении пациентов с IV типом гиполипидемии [Mackness, Ghatnagor, 1994]. Другим аспектом проведения работы в направлении получения концентрированных форм ω 3 полиненасыщенных жирных кислот является нестандартизируемость морского сырья (рыбного жира, жира беспозвоночных, ракообразных и морских животных) в плане содержания количества данных кислот и таких показателей качества, как кислотное и перекисное числа. Технология получения “Концентрата- ω 3” жирных кислот, разработанная во ВНИРО, позволяет получить лечебно-профилактический продукт с заданным содержанием ЭПК и ДГК кислот и показателями качества, соответствующими требованиям СанПиН и нормативной документации.

Разработанные ранее технологии “Концентрата- ω 3” жирных кислот включали переэтерификацию рыбного жира 96%-ным этанолом с дальнейшим концентрированием полученных этиловых эфиров жирных кислот путем комплексообразования с мочевиной [Латышев и др., 1990; Серебрянников, 1994]. Использование 96%-ного этилового спирта за счет наличия воды приводит к снижению выхода образующихся этиловых эфиров жирных кислот и проявлению реакции гидролиза триглицеридов. Для увеличения выхода конечного продукта повышали темпе-

*МБНЦ при МРНЦ РАМН

ратуру проведения реакции до 60–70 °С и увеличивали количество спирта. При этом естественным образом интенсифицировался процесс гидролиза с другими побочными реакциями, приводящими к получению темноокрашенного продукта с высоким значением кислотного числа, что приводило к дополнительным технологическим операциям: очистке и рафинации полученных этиловых эфиров жирных кислот.

В представленной работе исследовались основные стадии технологического процесса получения “Концентрата-ω3” полиненасыщенных жирных кислот с целью снижения количества исходного сырья, продуктов побочных реакций при высоком выходе целевого продукта. Для получения продукта с хорошими органолептическими свойствами также были проведены исследования по очистке полученного концентрата методом молекулярной дистилляции.

Материалы и методы

В качестве сырья и сопутствующих материалов для проведения исследований использовали технический рыбный жир 1 сорта, абсолютированный этиловый спирт марки 0, этиловый спирт ректификат 96%-ный, мочевины марки ХЧ.

Эксперименты по переэтерификации рыбного жира проводили при различных соотношениях рыбный жир – абсолютированный этиловый спирт – катализатор (в качестве которого использовали этилат натрия, приготовленный путем растворения гидроокиси натрия в абсолютированном спирте) и температуре проведения реакции 20 и 60 °С.

Полученные этиловые эфиры жирных кислот концентрировали путем комплексообразования с мочевиной при различных соотношениях этиловых эфиров, мочевины и 96%-ного этанола в качестве растворителя, а также при дробном добавлении мочевины в две стадии. Все эксперименты проводили при комнатной температуре.

Полученный концентрат подвергали очистке методом дистилляции на двухступенчатой установке молекулярной дистилляции фирмы “Лейбл-Хераус” в тонкой гравитационно стекающей пленке жидкости при различных температурах поверхности и остаточном давлении в системе.

В процессе экспериментов контролировали технологические параметры (температуру, остаточное давление) и определяли основные характеристики получаемого продукта: степень переэтерификации, жирнокислотный состав, кислотное и перекисное числа.

Степень переэтерификации определяли методом тонкослойной хроматографии на пластинках с силикагелем фирм “Silufol” и “Merck” в системе растворителей диэтиловый эфир – гексан, взятых в соотношении 1:4. Жирнокислотный состав получаемых эфиров анализировали на газожидкостном хроматографе фирмы “Shimadzu” на капиллярной колонке с фазой FFAP диаметром 0,25 мм и длиной 25 м. Перекисное и кислотное числа определяли по стандартным методикам, принятым в рыбной промышленности.

Результаты и их обсуждение

Результаты экспериментов по переэтерификации рыбного жира абсолютированным этанолом представлены в табл. 1. Как видно из данных этой таблицы, при увеличении количества абсолютированного этанола по отношению к рыбному жиру от 0,2 до 0,5 растет выход этиловых эфиров. Однако при достижении значения рыбный жир – этанол 1:0,4 степень выхода этиловых эфиров практически остается неизменной. При этом время проведения реакции переэтерификации составляет 2 ч. Экспериментально установленное соотношение катализатор – рыбный жир, при котором выход этиловых эфиров приближался к максимальному, составило 0,7%. Повышение температуры реакции при тех же соотношениях рыбный жир – абсолютированный этанол – катализатор приводит к снижению выхода этиловых эфиров с 92 до 83%.

Таблица 1. Результаты процесса переэтерификации рыбного жира в зависимости от содержания абсолютированного этанола и катализатора

Условия переэтерификации				Выход этиловых эфиров, %	Показатели качества этиловых эфиров	
соотношение рыбный жир:этанол, г/г	соотношение рыбный жир :гидроксид натрия, г/г	температура реакции, °С	время реакции, ч		кислотное число, мг КОН/г	перекисное число, ммоль O ₂ /кг
1:0,2	1:0,007	20	10	72	–	–
1:0,3	1:0,007	20	10	86	1,2	1,95
1:0,4	1:0,007	20	2	92	1,0	2,34
1:0,5	1:0,007	20	2	92	0,95	3,12
1:0,5	1:0,007	60	2	83	–	–
1:0,5	1:0,008	20	2	89	2,6	3,12
1:0,5	1:0,009	20	2	82	4,7	2,34
1:0,5	1:0,006	20	2	90	1,1	3,12
1:0,5	1:0,005	20	2	86	1,1	1,95

При анализе полученных результатов необходимо учесть, что для проведения реакции переэтерификации эквимолярное соотношение абсолютированного этилового спирта к рыбному жиру составляет 15,7%, однако при таких условиях выход конечного продукта не превышает 72%.

Повышение количества абсолютированного этанола приводит к сдвигу равновесия в сторону получения конечного продукта. Дальнейшее увеличение количества этанола более чем в 2 раза от стехиометрического соотношения практически не влияет на его выход. Выход этиловых эфиров в зависимости от количества катализатора, в качестве которого используется гидроксид натрия, растворенный в абсолютированном этаноле, падает с увеличением внесенного гидроксида натрия за счет сопутствующей реакции гидролиза триглицеридов. Повышение температуры проведения процесса переэтерификации в выбранной системе соотношения этанола и катализатора приводит к снижению выхода этиловых эфиров жирных кислот за счет интенсификации реакции гидролиза.

Таким образом, наиболее рациональным соотношением при получении этиловых эфиров является соотношение рыбный жир – абсолютированный спирт – катализатор 1 : 0,4 : 0,007.

Результаты экспериментов по концентрированию полученных этиловых эфиров методом комплексообразования с мочевиной представлены в табл. 2.

Таблица 2. Показатели оптимизации выхода ЭПК и ДГК в зависимости от соотношения мочевины и этанола

Соотношение ЭЭЖК, мочевины и этанола	Начальный состав этиловых эфиров (сумма ЭПК и ДГК), %	Сумма ЭПК и ДГК в фильтрате, %	Сумма ЭПК и ДГК в осадке, %	Степень концентрирования	Потери ЭПК и ДГК с осадком, %
1 : 3 : 6	17	75	9,4	4,4	49,6
1 : 2 : 5	17	55	3,6	3,3	4,3
1 : 1,5 : 4	17	36	0,4	2,1	1,0
1 : (1,5+0,5) : 6	17	65	0,4	4,0	1,0

Как видно из табл. 2, при соотношении этиловых эфиров и мочевины 1:3 сумма ЭПК и ДГК в конечном продукте составляет 75%, однако при этом половина жирных кислот теряется с кристаллическим осадком. При уменьшении этого соотношения до 1:2 потери суммы ЭПК и ДГК достигают 4,3% при снижении концентрации этих кислот в конечном продукте до 55%. Дальнейшее уменьшение мочевины приводит к уменьшению концентрации суммы ЭПК и ДГК в конечном продукте до 36% при потерях, равных 1%.

Наибольший процент концентрации суммы ЭПК и ДГК (до 65%) в конечном продукте достигается при дробном добавлении мочевины. При этом потери ЭПК и ДГК составляют 1%.

Результаты экспериментов по очистке конечного продукта методом перегонки (дистилляции) при высоком вакууме представлены в табл. 3. Как видно из таблицы, при температуре испаряющей поверхности 100 °С и давлении 10–40 мкм рт. ст. наблюдается фракционирование начального состава жирных кислот в сторону снижения концентрации ЭПК и ДГК в конечном продукте. При повышении температуры испаряющей поверхности до 140 °С и снижении остаточного давления в системе до 3–5 мкм рт. ст. изменений жирнокислотного состава продукта в сравнении с составом исходного «Концентарта-ω3» практически не наблюдается: содержание ЭПК и ДГК остается на первоначальном уровне. Примеси, в составе которых оказываются остаточные количества продуктов окисления жирных кислот, свободные жирные кислоты, оставались в кубовом остатке и в охлаждаемых низкотемпературных ловушках.

Таблица 3. Изменение состава жирных кислот концентрата этиловых эфиров жирных кислот при очистке методом молекулярной дистилляции

Код жирных кислот	Исходный концентрат [3]	1-й режим очистки: t=100°C, p = 10–40 мкм рт.ст.	2-й режим очистки: t=140°C, p = 3–5 мкм рт.ст.
C _{13:0}	–	1,9	0,2
C _{14:0}	–	1,5	0,4
C _{16:1}	5,4	11	4,9
C _{16:2}	1,4	2,8	1,4
C _{18:1}	7,8	10,5	7,8
C _{18:2}	2,2	4,5	3,6
C _{18:3}	1,2	1,9	1,5
C _{18:4}	6,3	8,3	6,1
C _{20:1}	1,5	1,4	1,8
C _{20:4}	0,97	0,85	1,24
C _{20:5}	25,6	21,0	25,2
C _{21:5}	1,14	0,7	1,1
C _{22:5}	2,3	1,14	2,1
C _{22:6}	35,2	18,2	35,5
Сумма [3- кислот 20:5 и 22:6	60,8	39,2	60,7
Насыщенные	0,52	3,4	0,6
Мононенасыщенные	14,7	22,9	14,5
Полиненасыщенные	76,34	59,39	77,74

Результаты исследований показателей качества: перекисного и кислотного чисел – в процессе основных стадий проведения технологического процесса (см. табл. 1, 4) показали, что в итоге по разработанной технологии получался продукт с показателями качества, допустимыми по СанПиН 2.3.2.1078-01 п. 1.7.8.

Таблица 4. Показатели качества “Концентрата-ω3” после очистки методом дистилляции

Показатели качества	Исходный концентрат ЭЭПНЖК	1-й режим очистки: t=100 °С, p=10–40 мкм рт.ст.	2-й режим очистки: t=140 °С, p=3–5 мкм рт.ст.	Допустимые нормы по СанПиНу
Органолептические показатели: цвет, запах, вкус	Темно-коричневый, химический запах, горьковатый вкус	Светло-желтый, легкий запах окисленного жира	Лимонно-желтый, без запаха	Светло-желтый
Кислотное число, мг КОН/г	0,69	1,1	1,5	4,0
Перекисное число, ммоль O ₂ /кг	5,7	1,64	3,06	10,0
Альдегидное число, мг коричневого альдегида в 100 г	42,0	45,0	12,6	14,0

Исследование гемостимулирующей и радиозащитной активности “Концентрат-ω3” проводили в Медицинской радиологическом научном центре РАМН на модели активации роста эндогенных селезеночных колоний у сублетально облученных мышей-гибридов. Известно, что данные колонии формируются плюрипотентными стволовыми кроветворными клетками мышей и их выход отражает способность нового препарата из морепродуктов “Концентрат-ω3” активировать процессы пролиферации клеток стволового типа. Изучение его потенциальной антиатерогенной активности проводили на модели введения лабораторным животным (мыши и крысы разных линий) высокой дозы метионина, при метаболизме которого образуется гомоцистеин, токсичное действие последнего по современным представлениям, вызывает начальное повреждение клеток эндотелия сосудов, которые затем являются пусковыми для развития атеросклероза. В этих опытах животные в течение четырех–пяти дней получали различные дозы препарата, а затем их облучали ионизирующей радиацией в дозе 6 Гр (для индукции роста селезеночных эндоколоний) или им вводили метионин и изучали динамику изменения концентрации гомоцистеина в крови. Эффект препаратов действия БАД “Концентрат-ω3” оценивали, сопоставляя выход стволовых клеток или гомоцистеина у животных контрольных групп (не получавших препарат).

В экспериментах было обнаружено, что “Концентрат-3” обладает способностью в 2,5 раза (табл. 5) увеличивать выход селезеночных эндоколоний, формируемых стволовыми кроветворными клетками (т.е. обладает выраженной радиозащитной и гемостимулирующей активностью) и снижать продукцию гомоцистеина на 30–40% по сравнению с продукцией контрольной группы. Получены также предварительные данные о том, что изученный препарат из морепродуктов, “Концентрат-ω3” жирных кислот, обладает синергическим эффектом в отношении способности снижать индуцированную продукцию гомоцистеина препаратами других антиатерогенных соединений.

Таблица 5. Выход селезеночных колоний у мышей, облученных ионизирующей радиацией в дозе 6 Гр при четырехдневном введении БАД “Концентрат-ω3”

Группа	Масса селезенки, мг M±m	Количество селезеночных эндоколоний; M±m
Концентрат-ω3	51,2±2,8	5,0±0,4
Контроль	42,8±2,1	1,9±0,2

Выводы

В результате проведенных исследований были найдены оптимальные параметры процесса переэтерификации рыбного жира: температура 20 °С, соотношение рыбный жир – абсолютированный спирт – гидроокись натрия 1 : 0,4 : 0,007 с выходом конечного продукта – этиловых эфиров рыбного жира со степенью переэтерификации не менее 92%.

На стадии концентрирования этиловых эфиров было подобрано соотношение мочевины и исходных этиловых эфиров, обеспечивающее получение концентрата этиловых эфиров с содержанием эйкозапентаеновой и докозагексаеновой кислот более 60% при общих их потерях, не превышающих 2%, а именно, – при дробном добавлении мочевины (соотношении этиловых эфиров жирных кислот, мочевины и этанола 1 : 1,5+0,5 : 4).

На стадии очистки получения концентрата методом дистилляции определен режим, при котором получается продукт с хорошими органолептическими показателями: цвет лимонно-желтый, без рыбного запаха, а именно, – при температуре греющей поверхности 140 °С и остаточном давлении 4–5 мкм рт. ст.

Разработанная технология защищена патентом [Белоцерковец и др., 2003], подтверждающим новизну проведенных исследований.

В результате проведенной работы была разработана и утверждена нормативная документация на биологически активную добавку к пище “Концентрат-ω3”.

Биологические испытания показали, что “Концентрат-ω3” обладает также выраженным гемостимулирующим и радиозащитным действием, что позволяет расширить область его применения как лечебно-профилактического препарата.

Актуальной задачей дальнейших исследований является определение действующей концентрации БАД “Концентрат-ω3”, необходимой для максимального подавления развития начальных повреждений сосудов, лежащих в основе последующего развития атеросклероза.

Литература

Боева Н.П., Сидоров Н.Н., Макарова А.М., Белоцерковец В.М. 2001. Биологически активные добавки гипохолестеринемического действия из рыбных жиров // Труды Международного форума по проблемам науки, техники и образования. Т. 1 / Под. ред. В.П. Савиных, В.В. Вишневого. – М.: Академия наук о Земле. – С. 77–79.

Боева Н.П., Сидоров Н.Н., Макарова А.М., Белоцерковец В.М. 2002. Биологически активные добавки гипохолестеринемического действия из рыбных жиров // Рынок биологически активных добавок. – № 1 (3). – С. 35–36.

Патент SU 1.581.737 А1 от 30 июля 1990. Латышев Н.А., Касьянов С.П., Глуценко Т.В.

Патент РФ 2.078.130 от 07 декабря 1994. Серебрянников Н.В.

Патент РФ № 2209235 от 27 июля 2003 г. Способ получения концентрата этиловых эфиров полиненасыщенных жирных кислот. Белоцерковец В.М., Сидоров Н.Н., Боева Н.П.

Mackness M.J., Ghatnagor D. 1994. Effect of a new fish oil concentrate on plasma lipids and lipoproteins in patients with hipertriglyceridemia // Eur. S. Clin. Nutr. – V. 48. – P. 859–865.

3. СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ОТРАСЛЕВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

УДК 664.955.2.036.3

Л.Р. Котыленко, Т.Е. Рубцова, Л.Д. Курлатова

РАЗРАБОТКА И ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПАСТЕРИЗОВАННОЙ ИКРЫ ЛОСОСЕВЫХ РЫБ

Икра лососевых рыб обладает высокой пищевой ценностью и прекрасными вкусовыми свойствами.

В последние годы наметилась явная тенденция к снижению качества лососевой икры, что может быть связано с нарушением технологии, перефасовыванием ее из транспортной в потребительскую тару, несоблюдением требуемых условий упаковки и транспортировки.

Как известно, в процессе хранения икры рыб, в том числе лососевых, происходят изменения, обусловленные микробиальными, автолитическими и окислительными процессами, которые приводят к ухудшению качества продукта. Это обстоятельство диктует необходимость такого воздействия на икру, которое бы обеспечило подавление жизнедеятельности микроорганизмов икры, с одной стороны, и инактивацию ферментов — с другой, и при этом не повлияло на органолептические свойства.

В этом случае, на наш взгляд, может оказаться эффективным один из известных способов обработки икры — пастеризация.

Возможность сохранения качества икры путем пастеризации была установлена еще в 40-е годы [Солинек, 1947; Макарова и др., 1952]. И.И. Лапшиным для икры кеты был предложен режим пастеризации (65 °С, 60 мин), который, однако, приводил к ослаблению оболочки икринки, изменению цвета икры [Лапшин, 1953, 1956]. До настоящего времени нам не известна действующая технология пастеризации применительно к икре лососевых рыб.

В связи с необходимостью разработки технологии пастеризованной икры лососевых рыб нами были поставлены и решены следующие задачи:

- исследовать динамику изменений микробиологических, физико-химических и органолептических показателей лососевой икры в зависимости от режимов пастеризации в процессе хранения;
- изучить влияние пастеризации на активность протеолитических ферментов;

- исследовать влияние пастеризации на показатели пищевой ценности икры – аминокислотный состав белков, фракционный и жирнокислотный состав липидов;
- научно обосновать рациональный режим пастеризации икры лососевых рыб.

Материал и методы

Объектами исследований служила зернистая икра лососевых рыб – горбуши (*Oncorhynchus gorbuscha*), кеты (*Oncorhynchus keta*), кижуча (*Oncorhynchus kisutch*) и нерки (*Oncorhynchus nerka*).

На пастеризацию направляли икру, выработанную предприятиями Сахалина и Камчатки с консервантами и без консервантов по ГОСТу 18173-72 “Икра лососевая зернистая баночная” и ГОСТу 1629-97 “Икра лососевая зернистая бочковая” со сроками хранения от полутора до трех месяцев.

Икру в жестяных (130 см³) и стеклянных (68 и 100 см³) банках пастеризовали в воздушном пастеризаторе типа HS 61Ф с конвекцией и хранили при температуре минус 2 – минус 4 °С. В качестве контроля использовали непастеризованную икру без консервантов и с консервантами.

Микробиологические исследования проводили в соответствии с требованиями СанПиН 2.3.2.1078-01. Показатели, характеризующие изменение белков и липидов, анализировали общепринятыми методами по ГОСТу 7636-85. Реологические показатели определяли на реометре фирмы “Fudoh Kogyo CO., LTD” (Япония), цветность – на ФЭК “Minolta” (Япония).

Общую протеолитическую активность растворимых белков икры лососевых рыб определяли по методу Ансона.

Фракционный состав липидов исследовали методом высокоэффективной тонкослойной хроматографии – ВЭТСХ.

Жирнокислотный состав анализировали на газовом хроматографе фирмы “Shimadzu 16A”. Аминокислотный состав белков определяли на аминокислотном анализаторе ААА-835 “Hitachi”. Количественное определение жирорастворимых витаминов проводили на жидкостном хроматографе фирмы “Shimadzu”.

Результаты исследований и их обсуждение

С учетом собственных предварительных результатов и литературных данных были выбраны температурно-временные режимы этапа пастеризации: I – 55 °С, 60 мин.; II – 60 °С, 30 мин.; III – 60 °С, 60 мин.; IV – 60 °С, 90 мин.; V – 65 °С, 60 мин.

После этого определены регламенты прогревания икры лососевых рыб в стеклянных и жестяных банках разной вместимости: 68 см³, 100 см³ и 130 см³.

На модельных экспериментах было подтверждено, что выбранные режимы пастеризации приводят к гибели кишечной палочки и дрожжей, которыми была инокулирована икра до пастеризации.

В дальнейшем икру пастеризовали по приведенным выше условиям пастеризации, установленным для пяти режимов.

Для изучения влияния режимов пастеризации на микробную обсемененность икры лососевых рыб исследовали икру различного качества и разной степени общей обсемененности. Результаты исследований свидетельствуют о том, что все рассматриваемые режимы пастеризации подавляют жизнедеятельность дрожжей и способствуют уменьшению общей обсемененности в 1 г икры до единичных клеток и гибели кишечной палочки.

Из литературных данных известно, что в икре соленой лососевых рыб присутствуют преимущественно аэробные микроорганизмы, среди которых преобладающими являются кокковые формы, затем палочковые и сарцины [Теплицкая, 1951; Леванидов и др., 1969; Акулин и др., 1997].

Большинство беспоровых бактерий гибнет при нагревании до 60 °С в течение 30–60 мин [Богданов и др., 1968; Ушакова, 1970]. Практически пастеризация

считается эффективной, если при этом полностью погибают бактерии вида кишечной палочки [Куликов, 1952]. Результаты наших исследований коррелируются с результатами, полученными Т.И. Макаровой и др. [1952] при пастеризации икры осетровых рыб, для которой было отмечено, что психрофильные и мезофильные формы микроорганизмов, присутствующие в икре осетровых рыб, плохо переносят температуру выше 55 °С.

Таким образом, в результате комплексных исследований влияния различных режимов пастеризации на органолептические и физико-химические показатели икры лососевых рыб нами было установлено, что процесс пастеризации не вызывает заметного изменения ее качества (цвета, прочности икринок, буферной емкости, титруемой и общей кислотности). При пастеризации происходят незначительный гидролиз белков с образованием небелкового азота и азота летучих оснований и расщепление липидов с образованием свободных жирных кислот. Гидролиз белков и липидов усиливается с повышением температуры и увеличением времени прогревания. Присутствие консервантов заметно тормозит гидролиз белков и липидов.

В этой связи мы позволили себе не согласиться с мнением И.И. Лапшина, согласно которому установленные им оптимальные режимы пастеризации икры лососевых рыб (60 °С в течение 2-х и 3-х ч и 65 °С – 1 ч) не вызывают расщепления белков и жиров [Лапшин, 1953].

Анализ результатов работ по изучению воздействия режимов пастеризации на качество икры лососевых рыб позволяет считать наиболее предпочтительным III режим – пастеризация при 60 °С в течение 60 мин.

Для обоснования оптимального режима пастеризации нами были проведены комплексные исследования качества икры лососевых рыб в процессе хранения.

Исследование микробиологических показателей в процессе хранения проводили в образцах икры, инокулированной клетками *E. coli* (4×10^5 КОЕ/г) и дрожжей (1×10^5 КОЕ/г) и пастеризованной. Изменение показателей контролировали через каждые два месяца, а спустя шесть месяцев – ежемесячно.

После пастеризации во всех образцах инокулированной икры клетки *E. coli* не были обнаружены. В икре, пастеризованной по III, IV и V режимам, на протяжении всего срока хранения клетки дрожжей не были обнаружены, в икре, пастеризованной по I и II режимам, отмечались единичные клетки. В процессе хранения бактерии группы кишечной палочки, стафилококки, патогенные микроорганизмы, в том числе сальмонеллы, сульфитредуцирующие клостридии, а также плесени не были выявлены.

В непастеризованной икре отмечен постоянный рост микробной обсемененности в процессе хранения, которая к концу хранения увеличивается до 1×10^6 и 1×10^7 КОЕ/г соответственно в икре с консервантами и без консервантов (табл. 1).

Пастеризация икры лососевых рыб по всем пяти режимам обеспечивает ее микробную безопасность на протяжении всего срока хранения. Стабильность микробиологических показателей достигается пастеризацией икры при температуре 60 °С в течение 60 и 90 мин и 65 °С – в течение 60 мин (III–V режимы пастеризации).

Результаты исследований физико-химических показателей непастеризованной икры показали, что в ней при хранении шли интенсивные биохимические процессы. Пастеризация икры, особенно по III режиму, способствует стабилизации таких показателей, как буферная емкость, титруемая и активная кислотность, на протяжении всего периода хранения.

В непастеризованной икре без консервантов наблюдается очень высокая интенсивность расщепления белков с образованием небелкового азота и азота летучих оснований. Консерванты сдерживают увеличение содержания небелкового азота до восьми месяцев, после чего оно резко возрастает. Увеличение АЛО в икре с консервантами начинается с первого месяца и продолжается до конца хранения, что подтверждается динамикой изменения содержания небелковых веществ (рис. 1–2, где 1–5 – режимы пастеризации – см. в тексте).

Таблица 1. Динамика изменений микробальной обсемененности (КМАФАнМ) икры лососевых рыб в процессе хранения, КОЕ в 1,0 г икры

Режимы пастеризации	Сроки хранения						
	1 сутки	2 мес.	4 мес.	6 мес.	7 мес.	8 мес.	9 мес.
<i>Икра горбуши без консервантов</i>							
I	$<1 \times 10^1$	$<15 \times 10^1$	$<1 \times 10^2$	$<1 \times 10^2$	$<2 \times 10^2$	$<3 \times 10^2$	$<5 \times 10^2$
II	$<1 \times 10^1$	$<15 \times 10^1$	$<1 \times 10^2$	$<1 \times 10^2$	$<1 \times 10^2$	$<3 \times 10^2$	$<6 \times 10^2$
III	$<1,5 \times 10^1$	$<1 \times 10^1$	$<1 \times 10^1$	$<15 \times 10^1$	$<1 \times 10^1$	$<1 \times 10^1$	$<15 \times 10^1$
IV	$<1 \times 10^1$	$<1 \times 10^1$	$<1 \times 10^1$	$<1 \times 10^1$	$<1 \times 10^1$	$<1 \times 10^1$	$<15 \times 10^1$
V	$<1 \times 10^1$	$<1 \times 10^1$	$<15 \times 10^1$	$<1 \times 10^1$	$<1 \times 10^1$	$<1 \times 10^1$	$<15 \times 10^1$
Контроль	5×10^3	$>1 \times 10^4$	$>1 \times 10^5$	$>1 \times 10^6$	$>1 \times 10^6$	$>1 \times 10^7$	$>1 \times 10^7$
	1 сутки	2 мес.	4 мес.	6 мес.	8 мес.	9 мес.	10 мес.
<i>Икра горбуши с консервантами</i>							
I	$<1 \times 10^1$	$<1 \times 10^1$	$<1 \times 10^2$	$<1 \times 10^2$	$<1 \times 10^2$	$<2 \times 10^2$	$<4 \times 10^2$
II	$<1 \times 10^1$	$<1 \times 10^1$	$<1 \times 10^2$	$<1 \times 10^2$	$<1 \times 10^2$	$<1 \times 10^2$	$<4 \times 10^2$
III	$<1 \times 10^1$	$<1 \times 10^1$	$<1 \times 10^1$	$<1 \times 10^1$	$<15 \times 10^1$	$<1 \times 10^1$	$<15 \times 10^1$
IV	$<1 \times 10^1$	$<1 \times 10^1$	$<15 \times 10^1$	$<1 \times 10^1$	$<1 \times 10^1$	$<1 \times 10^1$	$<15 \times 10^1$
V	$<1 \times 10^1$	$<1 \times 10^1$	$<1 \times 10^1$	$<1 \times 10^1$	$<15 \times 10^1$	$<1 \times 10^1$	$<15 \times 10^1$
Контроль	1×10^3	$>8 \times 10^3$	$>1 \times 10^4$	$>5 \times 10^4$	$>1 \times 10^5$	$>2 \times 10^5$	$>1 \times 10^6$

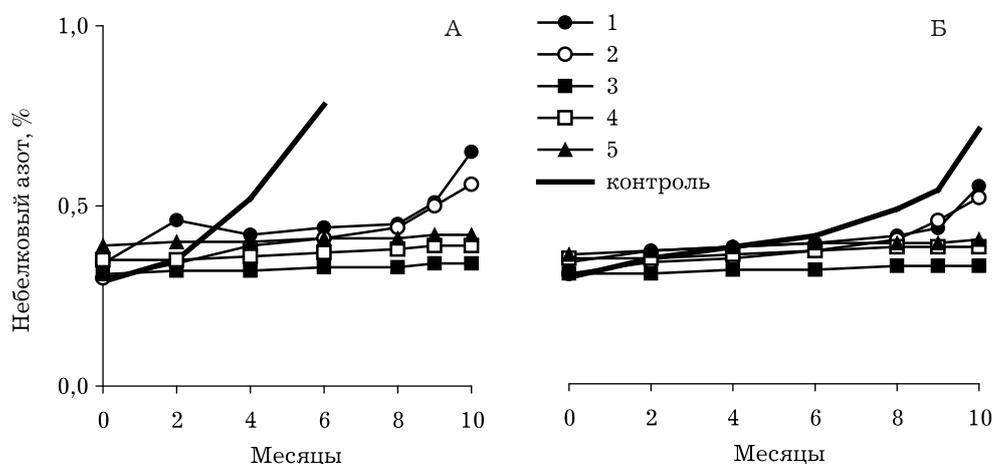


Рис. 1. Изменение содержания небелкового азота в икре кеты без консервантов (А) и с консервантами (Б) при хранении

Процесс расщепления белков с образованием небелкового азота интенсивнее проходил в первые месяцы хранения в пастеризованной икре (I–II режимы) и определенным образом был связан с температурой и продолжительностью пастеризации. В пастеризованной икре (III–V режимы) в процессе хранения изменения количества небелкового азота незначительны (менее 10% как в икре с консервантами, так и в икре без консервантов).

При III режиме количество небелкового азота в процессе хранения практически не изменяется. Анализ данных позволил сделать вывод, что расщепление белков в пастеризованной по всем режимам икре проходит значительно медленнее, чем в непастеризованной.

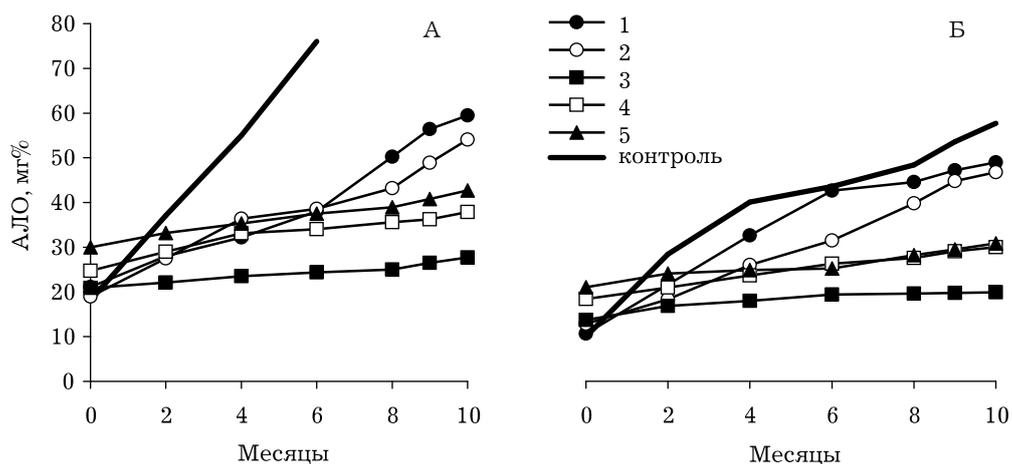


Рис. 2. Изменение содержания азота летучих оснований в икре кеты без консервантов (А) и с консервантами (Б) при хранении

Аналогична и динамика изменения в процессе хранения содержания азота летучих оснований.

Сравнительная оценка динамики изменения количества азота летучих оснований икры кеты показывает, что этот показатель в непастеризованной икре резко растет на протяжении всего срока хранения. В икре, пастеризованной по III режиму, в течение шести месяцев не происходит заметных изменений в содержании АЛО, после чего наблюдается постепенное увеличение его количества, которое к концу хранения не превышает 25 мг% (в контроле — 75 мг%).

Незначительные изменения в количестве АЛО указывают на отсутствие типичных гнилостных бактериальных процессов в пастеризованной икре при хранении [Макарова и др., 1952; Лапшин, 1953; Наседкина, 1965].

По мнению Никоновой Н.А. и Кизеветтера И.В., соленая икра кеты и горбуши считается стандартной, с хорошими вкусовыми качествами при содержании АЛО не более 25–60 мг% и общей кислотности — от 2,5 до 3,5 мг КОН на 1 г икры, а в испорченной икре содержание азота летучих оснований возрастает до 139,7 мг% при общей кислотности 3,76, т.е. при увеличении содержания АЛО идет увеличение общей кислотности [Никонова, 1951; Кизеветтер, 1958]. Динамика изменений показателей азотистых веществ идентична для разных видов икры.

Близкие результаты по накоплению продуктов гидролиза белков при хранении были получены в икре, пастеризованной по III, IV и V режимам. Икра, пастеризованная по I и II режимам, оказалась наиболее подверженной изменениям, данные режимы не способствуют предохранению белков от разложения и, как следствие, в икре появляется отстой, уменьшается плотность икринок, что, по видимому, свидетельствует о неполной инактивации протеолитических ферментов икры.

Характерным для всех рассматриваемых образцов непастеризованной икры было накопление свободных жирных кислот, о чем свидетельствовало появление прогорклости (рис. 3).

Наименьшие содержание свободных жирных кислот и интенсивность их накопления (в 1,3–1,1 раза) при длительном хранении наблюдались в липидах икры, пастеризованной по III и IV режимам. Такая тенденция характерна для всех образцов икры. Окисления жира в пастеризованной икре по всем режимам, кроме первого, обнаружено не было. Йодные числа жира в образцах большей частью незначительно колебались вокруг исходных значений, а в ряде случаев была обнаружена тенденция к небольшому их увеличению.

Сравнивая полученные нами показатели изменения небелкового азота и азота летучих оснований, кислотного и йодного чисел липидов, оксикислот, рН в икре с консервантами и без консервантов, пастеризованной по различным режимам и

непастеризованной икры, можно сделать вывод, что в процессе хранения икры в ней происходят изменения в сторону некоторого увеличения гидролиза белков и липидов.

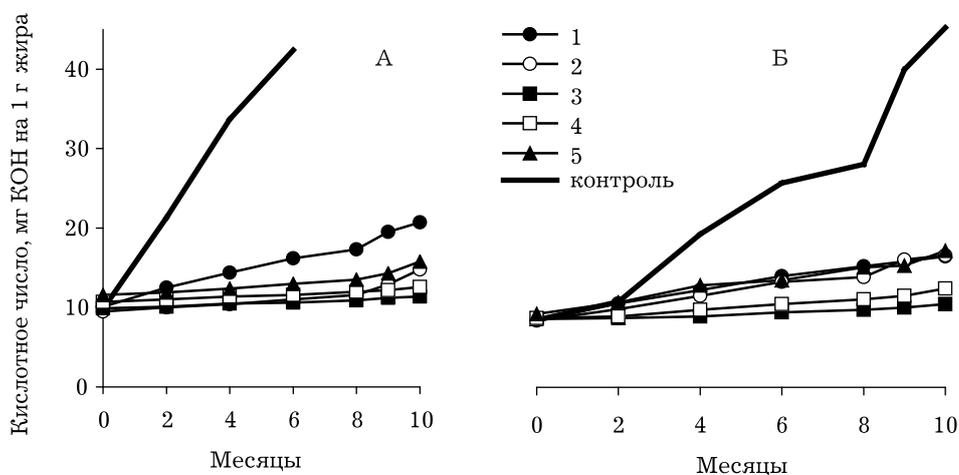


Рис. 3. Изменение кислотного числа липидов в икре кеты без консервантов (А) и с консервантами (Б) при хранении: 1–5 – режимы пастеризации (см. в тексте)

По изменению химических показателей наиболее стойкой в процессе хранения была признана икра лососевых видов рыб, пастеризованная по III режиму, – в ней были отмечены самое низкое гидролитическое расщепление липидов и белков и наименьшие показатели продуктов распада в конце хранения. Качество икры подтверждалось органолептической оценкой.

На основании результатов анализов пастеризованной икры была установлена корреляция между изменениями физико-химических показателей качества икры и органолептической оценкой в течение всего срока хранения, независимо от способа изготовления икры – с консервантами или без них.

По органолептической оценке лучшей признана икра, пастеризованная по III и IV режимам. Однако в икре IV режима на протяжении всего срока хранения были отмечены более высокие химические показатели. Икра, пастеризованная по III режиму, была однородной по цвету, влажноватой, икринки были упругими, отделялись друг от друга, запах – приятным, свойственным икре данного вида, вкус был присущим данному виду икры.

Таким образом, результаты комплексных микробиологических, биохимических, физико-химических и органолептических исследований икры лососевых рыб как после пастеризации, так и в процессе длительного хранения свидетельствуют о том, что оптимальным режимом пастеризации, обеспечивающим микробную безопасность готовой продукции и ее качество в течение длительного хранения, является III режим пастеризации – воздействие температуры 60 °С в течение 60 мин, при котором сохраняется высокое качество икры лососевых рыб после пастеризации без видимых изменений в течение девяти–десяти месяцев без консервантов и 12-ти месяцев – с консервантами.

Выраженная стабилизация гидролитических процессов белков пастеризованной икры может быть связана в определенной степени с инактивацией протеолитических ферментов при пастеризации. Об инактивации протеиназ икры осетровых рыб при пастеризации сообщалось ранее [Копыленко и др., 1984]. В связи с этим нами были проведены исследования по определению рН-зависимости, рН-стабильности, термозависимости и термостабильности протеиназ икры лососевых рыб и остаточной активности в пастеризованной икре.

На рис. 4 представлен рН-профиль активности протеолитических ферментов в широком диапазоне рН от 2,0 до 10,6. Наибольшая протеолитическая активность ферментов икры обусловлена протеиназами, активными в кислой зоне рН

с оптимумом действия при рН 3,6. При значениях рН, характерных для свежей икры (6,0–6,4), уровень активности значительно ниже. Активность протеиназ в щелочной области рН (8,4–11,0) не была обнаружена.

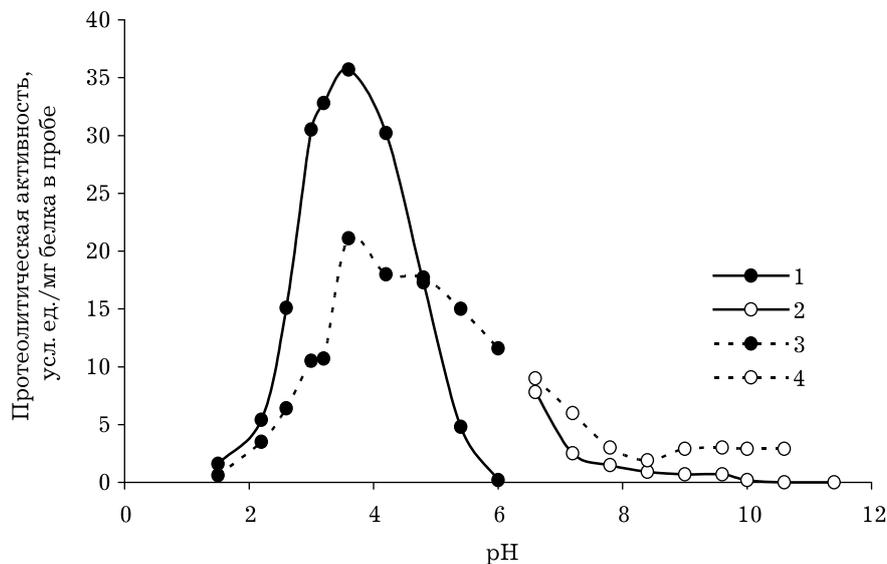


Рис. 4. Зависимость активности и стабильности протеиназ икры лососевых рыб от рН: 1, 3 — гемоглобин; 2, 4 — казеин

Результаты исследований зависимости стабильности протеиназ от рН указывают на значительную устойчивость протеиназ при кислых значениях рН — от 3,5 до 4,5 и отсутствие устойчивости при щелочных значениях рН (см. рис. 4).

Наибольшая активность протеиназ выявлена в диапазоне температур 33–37 °С с оптимумом рН при 35 °С. Высокая термостабильность протеиназ икры лососевых рыб проявляется в интервале температур 25–35 °С, после чего она резко снижается — более, чем в 10 раз (рис. 5). При 65 °С сохраняется менее 5 % активности. Эти результаты согласуются с опубликованными ранее данными [Мосолов, 1971; Немова, Сидоров, 1980, 1982; Копыленко и др., 1984].

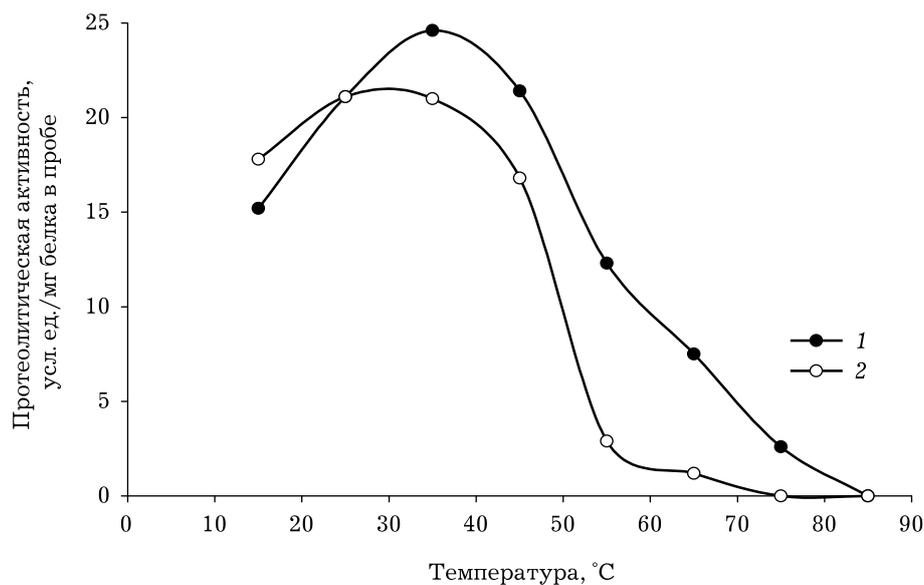


Рис. 5. Зависимость активности протеиназ от температуры (1) и термостабильности протеиназ (2) лососевой икры

Рис. 6 демонстрирует рН-профили протеиназ икры горбуши пастеризованной и непастеризованной в диапазоне рН 2,0–10,6. Аналогичные результаты были получены нами при исследовании икры кеты, кижуча и нерки. Наибольшая активность выявлена при рН 3,6 в условных единицах: для кеты – 17,3, для горбуши – 11,36, для нерки – 11,23 (при содержании белка в экстракте 18,36–18,6 мг/мл). При пастеризации наблюдается снижение активности протеиназ при рН 3,6 соответственно на 88,4, 46,9 и 24,3%.

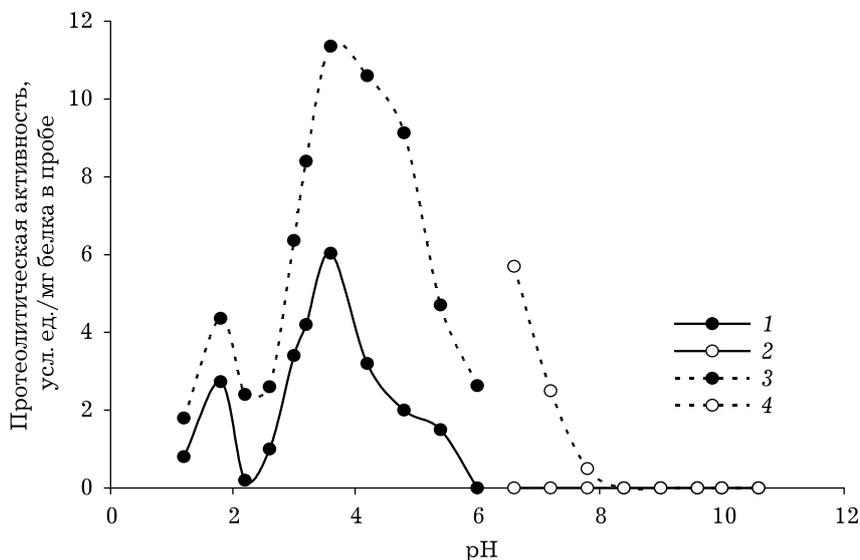


Рис. 6. рН-профили протеиназ пастеризованной (1) и непастеризованной (3, 4) лососевой икры (1, 3 – гемоглобин; 2, 4 – казеин)

Условия пастеризации, соответствующие III режиму, обеспечивают полную инактивацию протеиназ икры лососевых рыб при значениях рН, свойственных для нее (6,2–6,4).

Как известно, пищевая ценность продуктов питания определяется содержанием в них белков, жиров, витаминов, минеральных веществ, а также других биологически активных соединений.

С целью изучения пищевой ценности икры лососевых рыб в зависимости от пастеризации и хранения нами проведены исследования по определению аминокислотного состава белков, жирнокислотного и фракционного состава липидов [Вахрушева и др., 1986].

Наши данные согласуются с полученными ранее сведениями относительно аминокислотного состава белков икры лососевых рыб.

Сравнение аминокислотного состава белков икры до и после ее пастеризации показывает, что после пастеризации в аминокислотном составе белков икры лососевых рыб практически не происходит изменений. Отмечены некоторые колебания в содержании индивидуальных незаменимых аминокислот, которые происходят без заметной тенденции к снижению и аналогичны для всех видов икры (табл. 2). Эти данные характеризуют стабильность аминокислотного состава белков икры лососевых рыб после пастеризации независимо от наличия консервантов.

Если в процессе хранения непастеризованной икры лососевых рыб без консервантов заметно снижается количество аминокислот в белке (сумма незаменимых аминокислот уменьшается в среднем на 30%), то в пастеризованной икре сумма незаменимых аминокислот практически не изменяется.

Из числа незаменимых аминокислот непастеризованной икры к концу хранения валина и фенилаланина остается около 50%. Значительно изменяется доля метионина – уменьшение составляет от 33 (нерка) – 36,5% (горбуша) до 41% (кета и кижуч), изолейцина – от 26,3–28,6 (горбуша и нерка) до 38% (в икре кижуча

и кеты). Количество треонина, лейцина и лизина уменьшается в среднем на 20 и 25% соответственно во всех образцах икры. Отмечено значительное снижение аминокислотного сора белков. Значение сора таких аминокислот, как валин, фенилаланин и лейцин, в конце хранения составляет менее 100%. В то же время в пастеризованной икре без консервантов аминокислотный состав остается стабильным, сора всех незаменимых аминокислот, кроме метионина, выше 100%.

Таблица 2. Динамика изменения содержания незаменимых аминокислот (А) и значений аминокислотного сора (Б) белков икры кижуча без консервантов в процессе хранения

Аминокислота	Шкала ФАО		Сроки хранения, мес.											
			2		4		6		2		6		10	
	1	2	A	Б	A	Б	A	Б	A	Б	A	Б	A	Б
			Непастеризованная						Пастеризованная					
Лейцин	6,6	100	9,47	143,5	8,15	123,5	7,54	114,2	9,70	147,0	9,68	146,7	9,61	145,6
Изолейцин	2,8	100	5,41	198,2	4,07	145,4	3,62	129,3	5,54	197,8	5,32	190,0	5,25	187,5
Валин	3,5	100	6,45	184,3	5,64	161,1	3,75	107,1	6,95	198,6	6,91	197,4	6,88	196,6
Метионин	2,4	100	1,63	65,2	1,44	57,6	1,06	42,4	1,79	71,6	1,75	70,0	1,69	67,6
Лизин	5,8	100	7,34	126,6	6,60	113,8	6,17	106,4	7,57	130,5	7,51	129,5	7,45	128,4
Фенилаланин	6,3	100	7,03	111,6	5,44	86,3	3,98	63,2	7,48	118,7	7,49	118,9	7,33	116,3
Треонин	3,4	100	6,08	178,8	5,83	171,5	4,47	131,5	6,58	193,5	6,50	191,2	6,41	188,5
<i>Сумма незаменимых аминокислот</i>			47,5		40,3		35,0		47,3		46,8		46,3	

Присутствие консервантов сдерживает изменения, происходящие в белках в процессе хранения, однако не сохраняет в полной мере биологическую и пищевую ценность продукта.

Липиды, как и белки, являются незаменимыми компонентами пищи. Это обусловлено различными свойствами отдельных классов липидов, а также биологической активностью некоторых жирных кислот, особенно высоконенасыщенных. Вместе с тем присутствие последних вызывает легкую подверженность липидов окислению под воздействием кислорода воздуха и ферментов, за счет чего в определенной степени ухудшается качество икры. Основными компонентами жиров являются триглицериды и липоидные вещества, к которым относятся фосфолипиды. Триглицериды и фосфолипиды обладают значительной пищевой ценностью.

Как показал анализ соответствующих литературных источников, данные по фракционному и жирнокислотному составу икры лососевых рыб практически отсутствуют, несмотря на то, что лососевые рыбы являются традиционным объектом промысла, а икра – ценным пищевым продуктом.

Липиды икры лососевых рыб характеризуются высоким содержанием в составе триглицеридов высоконенасыщенных жирных кислот [Ржавская, 1976], что может привести к довольно быстрому окислению липидов и появлению во фракционном составе липидов фракций моно- и диглицеридов, а также свободных жирных кислот – продуктов распада триглицеридов. Содержание данных фракций (моноглицеридов – до 0,8%, диглицеридов – до 0,7% и свободных жирных кислот – от 1,4 до 3,6%) в икре до пастеризации невелико.

Как показали результаты исследований, процесс пастеризации не влияет на фракционный состав общих липидов и фосфолипидов икры лососевых рыб. Пищевая ценность липидов икры после пастеризации полностью сохраняется.

При длительном хранении непастеризованной икры без консервантов на протяжении всего срока хранения наблюдаются интенсивный гидролиз триглицери-

дов и накопление продуктов распада: моно-, диглицеридов и свободных жирных кислот (рис. 7).

В пастеризованной икре лососевых рыб без консервантов к концу десятого месяца хранения содержание триглицеридов незначительно уменьшается на фоне такого же незначительного увеличения относительного содержания моно- и диглицеридов. Доля свободных жирных кислот и эфиров стерина незначительно

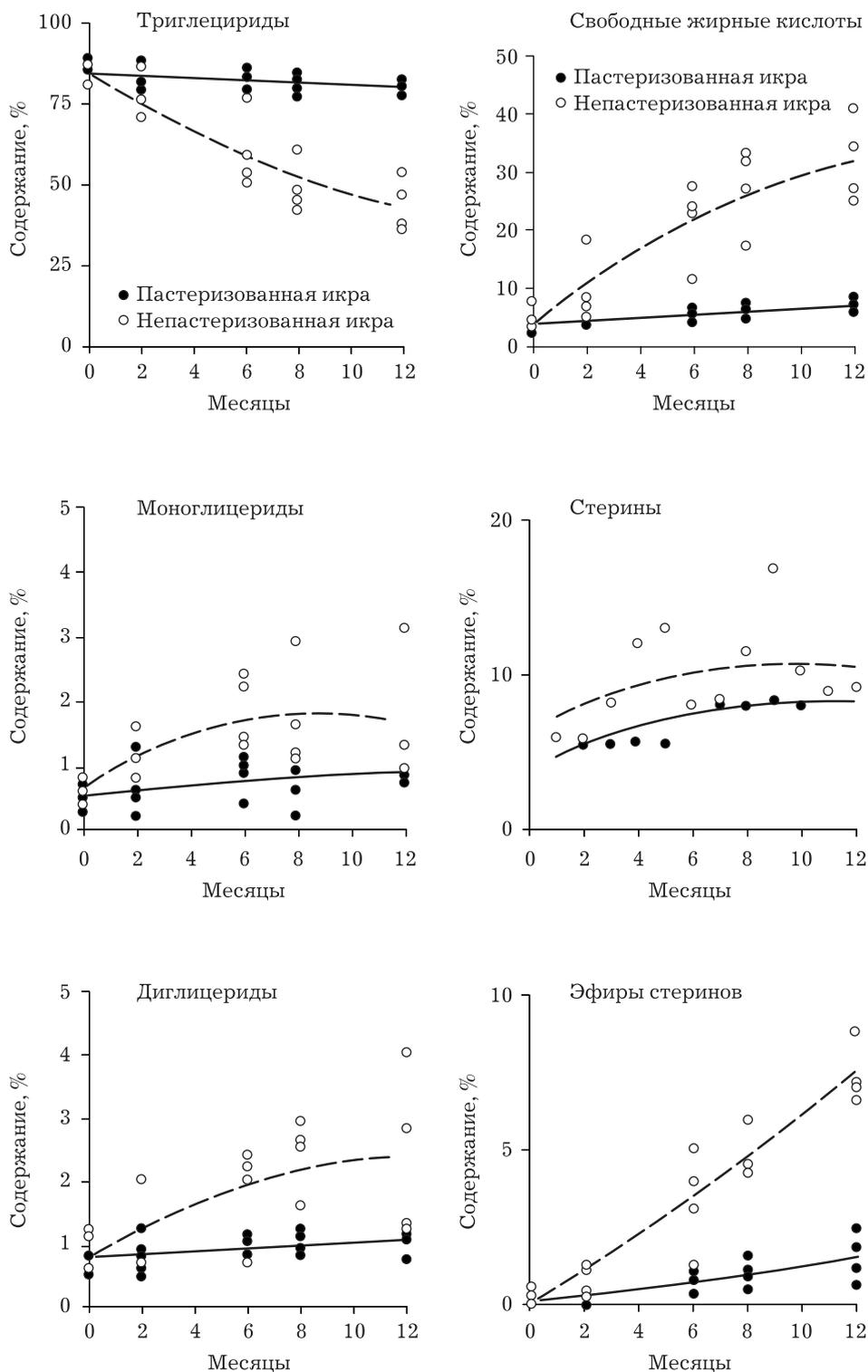


Рис. 7. Изменение фракционного состава нейтральных липидов икры лососевых рыб при хранении

возрастает – от 5,7 (икра кижуча) до 8,0 (икра нерки и горбуши) – 10% (икра кеты).

Присутствие консервантов в непастеризованной икре сдерживает процесс гидролитического расщепления липидов.

Гидролитическое расщепление фосфолипидов в образцах непастеризованной икры лососевых рыб без консервантов происходит значительно медленнее, чем триглицеридов. Можно согласиться с мнением ряда авторов, которые считают, что фосфолипиды обладают антиокислительными свойствами, в связи с чем степень гидролитических изменений в них при хранении выражена в меньшей степени, чем в триглицеридах [Шаповалова, 2002].

Во фракционном составе фосфолипидов непастеризованной икры лососевых рыб в процессе хранения происходят изменения в сторону уменьшения относительного содержания фосфатидилхолина и фосфатидилэтаноламина (табл. 3). Гидролитическое расщепление фосфолипидов сопровождается накоплением лизопроизводных, первичных продуктов распада фосфолипидов – лизофосфатидилхолина и лизофосфатидилэтаноламина. Кроме того, в непастеризованной икре с консервантами (через шесть месяцев хранения) и в икре без консервантов (спустя четыре месяца) наблюдается образование фосфатидной кислоты, которая в пастеризованной икре отсутствует. Ее содержание невелико – 0,7–1,2%, однако присутствие фосфатидной кислоты указывает на глубину распада фосфолипидов, которое имеет место в непастеризованной икре. К этому времени наблюдается значительное ухудшение качества икры – появляется запах окислившегося жира, во вкусе ощущается горечь.

Таблица 3. Динамика изменения фракционного состава фосфолипидов икры кижуча без консервантов, % от суммы фосфолипидов

Фракции	Сроки хранения, мес.											
	1 сутки	2	4	6	8	10	1 сутки	2	4	6	8	10
	Непастеризованная						Пастеризованная					
Лизофосфатидилхолин	0,1	1,3	3,0	4,1	5,2	6,2	0,3	0,3	0,4	0,5	0,5	0,8
Фосфатидилхолин	84,2	82,4	79,6	76,3	73,8	70,5	83,9	83,6	83,1	82,5	81,7	80,4
Фосфатидилинозитол	2,5	2,5	2,6	2,5	2,8	3,0	2,5	2,5	2,4	2,6	2,6	2,7
Фосфатидилглицерол	4,8	5,1	5,0	5,1	5,3	5,2	4,8	4,9	4,8	4,8	4,9	5,0
Фосфатидилэтаноламин	7,7	7,0	6,2	5,4	4,5	3,3	8,2	8,2	8,2	9,1	7,9	7,7
Лизофосфатидилэтаноламин	–	–	0,3	1,9	3,2	4,5	–	–	–	–	–	–
Кардиолипин	0,4	0,6	0,5	0,6	0,4	0,5	0,3	0,4	0,3	0,3	0,4	0,5
Фосфатидная кислота	–	–	0,1	0,2	0,5	0,7	–	–	–	–	–	–

Для пастеризованной икры лососевых рыб при хранении в течение двух месяцев отмечалось незначительное уменьшение доли фосфатидилхолина, составляющее около 2%, эта тенденция сохранялась для всех видов икры. При дальнейшем хранении, до десяти месяцев, содержание фосфатидилхолина оставалось практически стабильным.

Аналогичная картина сохранялась и для фосфатидилэтаноламина, фосфатидилинозитола, фосфатидилглицерола и кардиолипина, соотношение которых в хранении практически не менялось.

Фракционный состав общих и фосфолипидов пастеризованной икры лососевых рыб в процессе хранения остается практически стабильным на протяжении всего срока хранения во всех образцах икры. В определенной степени это может быть связано с инактивацией липаз и фосфатаз, которая происходит под действием температуры 60 °С [Копыленко и др., 1984].

В икре, приготовленной без консервантов или с консервантами, процессы окисления проходят аналогично.

Это обстоятельство говорит в пользу того, что пастеризация сдерживает процессы гидролиза в большей степени, чем применяемые для икры консерванты.

Пищевая ценность липидов икры определяется не только фракционным составом триглицеридов и фосфолипидов, но и жирнокислотным составом.

Результаты проведенных исследований показывают, что липиды икры лососевых рыб имеют характерный для морских гидробионтов набор жирных кислот с преобладанием полиненасыщенных кислот [Ржавская, 1976].

Наши результаты согласуются с данными И.В. Кизеветтера и В.Н. Акулина, которые обнаружили в икре лососевых рыб от 16 до 21 % насыщенных, от 30 до 34% мононенасыщенных и от 39 до 44% полиненасыщенных жирных кислот.

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод о том, что процесс пастеризации практически не оказывает влияния на соотношение жирных кислот липидов. Сумма насыщенных, полиненасыщенных, эссенциальных и биологически активных жирных кислот не меняется после пастеризации. Кроме того, нами определено, что после пастеризации не меняется содержание отдельных кислот, а также сумма насыщенных, полиненасыщенных, эссенциальных и биологически активных кислот в 100 г икры.

После этого нами была сделана попытка выявить возможные изменения в жирнокислотном составе нейтральных и полярных липидов после пастеризации: в жирнокислотном составе нейтральных липидов сумма насыщенных кислот незначительно ниже, чем в фосфолипидах, в то время как сумма мононенасыщенных — выше.

Фосфолипиды отличаются более высоким содержанием суммы полиненасыщенных и эссенциальных кислот. Если по количеству эйкозапентаеновой кислоты нейтральные липиды и фосфолипиды примерно равноценны, то количество докозагексаеновой кислоты у вторых выше.

Сумма биологически активных кислот, представленных в основном эйкозапентаеновой и докозагексаеновой кислотами, в фосфолипидах колеблется от 35,5 до 41,3%, в то время как в нейтральных липидах — от 30,8 до 35,9%. Сумма эссенциальных кислот несколько выше в фосфолипидах. По-видимому, такая разница в жирнокислотном составе объясняется той важной ролью, которую выполняют фосфолипиды, являясь составной частью клеточной мембраны.

После пастеризации в нейтральных липидах и фосфолипидах сумма насыщенных, также как полиненасыщенных, эссенциальных и биологически активных кислот, остается практически неизменной. На рис. 8 представлена динамика изменения жирнокислотного состава липидов (общих, полярных и нейтральных) непастеризованной и пастеризованной икры кеты без консервантов при хранении. Аналогичная динамика зафиксирована для икры кижуча, нерки и горбуши.

Процессы накопления насыщенных и мононенасыщенных жирных кислот в липидах непастеризованной икры при хранении сопровождаются уменьшением суммы полиненасыщенных кислот.

Причем более заметно уменьшается доля кислот ω6 ряда — от 23 (икра кижуча и горбуши) до 31,3 (икра кеты) — 47% (икра нерки).

В липидах пастеризованной икры картина совершенно иная — сумма полиеновых жирных кислот общих липидов икры горбуши, кижуча и кеты к концу десятого месяца хранения остается практически на том же уровне.

В нейтральных липидах непастеризованной икры лососевых рыб увеличение доли суммы насыщенных жирных кислот происходило на протяжении десяти месяцев хранения более интенсивно, чем в общих липидах.

В нейтральных липидах пастеризованной икры лососевых рыб увеличение суммы насыщенных и мононенасыщенных кислот через десять месяцев хранения не превышает 5–7%. Сумма эссенциальных жирных кислот остается практически на том же уровне, что и перед закладкой икры на хранение.

Немного уменьшается содержание биологически активных кислот — от 3,2–5,4 (икра кеты и кижуча) до 7,1% (икра горбуши и нерки).

Изменения, происходившие в жирнокислотном составе нейтральных и полярных липидов непастеризованной икры в процессе хранения, являются следствием

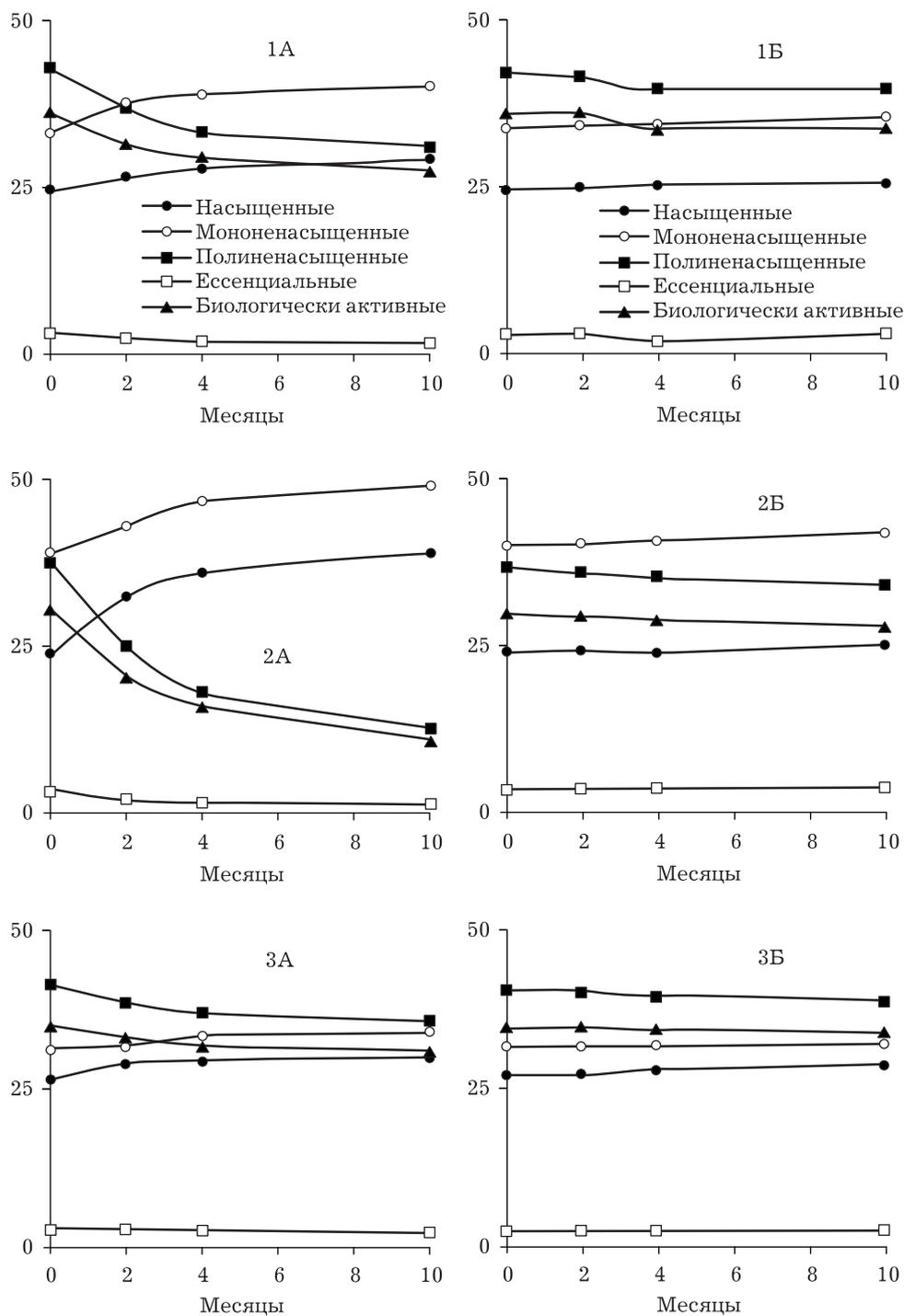


Рис. 8. Изменение жирнокислотного состава липидов непастеризованной (А) и пастеризованной (Б) икры лососевых рыб без консервантов при хранении, % от суммы жирных кислот

гидролитического распада триглицеридов и фосфолипидов с интенсивным накоплением продуктов их распада.

Несмотря на довольно высокое содержание полиненасыщенных жирных кислот в икре, а именно таких кислот (20:5 и 22:6), которые являются инициаторами перекисного окисления липидов, процесс пастеризации стабилизирует липиды икры, препятствуя процессам порчи икры при хранении.

Таким образом, анализ изменений жирнокислотного состава липидов пастеризованной икры показал, что в процессе ее хранения в жирнокислотном составе

общих, нейтральных липидов и фосфолипидов изменения незначительны. При несколько повышенном содержании суммы насыщенных и мононенасыщенных кислот наблюдается уменьшение суммы полиненасыщенных кислот. В то же время в липидах контрольных образцов в процессе хранения отмечено значительное накопление суммы насыщенных жирных кислот при существенном уменьшении суммы полиненасыщенных жирных кислот. Эти процессы приводили к увеличению кислотного числа и ухудшению органолептических показателей икры.

Аналогичная картина наблюдалась и при хранении в нейтральных липидах непастеризованной икры с консервантами, хотя интенсивность происходящих процессов была выражена слабее.

Выводы

1. Обоснована и разработана технология пастеризованной икры лососевых рыб, позволяющая сохранить ее качество и обеспечить микробиальную безопасность баночной и бочковой икры с консервантами в течение 12-ти месяцев, а без консервантов – до десяти месяцев баночную икру и до девяти месяцев – бочковую.

2. Результаты исследований подтверждают, что в непастеризованной икре при хранении происходят гидролитические и окислительные процессы, о чем свидетельствует увеличение буферной емкости, общей кислотности, содержания небелкового азота, азота летучих оснований, оксикислот, кислотного и иодного чисел жира.

3. Установлено, что разработанная технология пастеризации обеспечивает полную инактивацию протеиназ икры лососевых рыб.

4. В нейтральных липидах непастеризованной икры в процессе хранения выявлено уменьшение содержания триглицеридов с накоплением продуктов распада моно- и диглицеридов, стерина, эфиров стерина и свободных жирных кислот.

5. В составе фосфолипидов икры лососевых рыб идентифицированы следующие фракции: фосфатидилхолин (74–84%), фосфатидилглицерол (4,8–6,0%), фосфатидилинозитол (1,6–2,5%), фосфатидилэтаноламин (7,7–14,6%) и кардиолипин (0,4–2,5%). Гидролитическое расщепление фосфолипидов непастеризованной икры сопровождается появлением лизопродуктов (до 7,0%) и фосфатидной кислоты (в количестве 1,2%), которая определяет глубину гидролиза. В фосфолипидах гидролитические изменения выражены в меньшей степени, чем в триглицеридах.

6. Показано, что жирнокислотный состав нейтральных липидов непастеризованной икры лососевых рыб подвергается наибольшим изменениям по сравнению с жирнокислотным составом фосфолипидов: на фоне снижения суммы полиненасыщенных жирных кислот на 48% сумма насыщенных и мононенасыщенных кислот увеличивается на 23 и 25% соответственно, при этом уменьшается сумма биологически активных кислот – более чем на 50%.

7. Установлено, что пастеризация предотвращает гидролитические процессы распада триглицеридов, фосфолипидов, несмотря на высокую ненасыщенность жирных кислот.

8. Пастеризация сдерживает гидролитические процессы белков и липидов в большей степени, чем консерванты.

Литература

- Акулин В.Н., Блинов Ю.Г., Бывальцева Т.М., Будаева Г.В., Давлетшина Т.А., Шульгина Л.В. 1997. Влияние нового консерванта на микрофлору лососевой икры // Известия ТИНРО.– Т. 120.– С. 68–71.
- Богданов В.М., Баширова Р.С., Кинова К.И., Корнеев И.П., Кострова Е.И., Петриковская Л.М., Понкратов А.Я., Свитыч К.Ф. 1968. Техническая микробиология пищевых продуктов // М.: Пищевая промышленность.– 803 с.
- Вахрушева М.Н., Будаева Г.В., Ретина З.С. 1986. Биологическая ценность белков икры горбуши и изменение ее при хранении // Исследование по технологии гидробионтов дальневосточных морей: Сборник научных трудов.– Владивосток, ТИНРО.– С. 10–13.

- Кизеветтер И.В.* 1958. Технология лососевой и частиковой соленой икры.– М.: Пищепромиздат.– 127 с.
- Копыленко Л.Р., Мицкевич Л.Г., Вайтман Г.А., Мосолов В.В.* 1984. Прикладная биохимия и микробиология.– Т. XX.– Вып. 3.– С. 373–377.
- Куликов А.Н.* 1952. Микрофлора зернистой икры осетровых и ее изменения при пастеризации // Труды ВНИРО.– Технология рыбной продукции.– Т. XXIII.– С. 29–37.
- Латишин И.И.* 1953. Влияние пастеризации на удлинение сроков хранения кетовой икры. Автореф. дисс. на соиск. уч. ст. канд. техн. наук.– Московский институт народного хозяйства.– 12 с.
- Латишин И.И.* 1956. Об удлинении сроков хранения кетовой икры // Рыбное хозяйство.– № 4.– С. 80–81.
- Леванидов И.П., Теплицкая А.М., Решетник М.С.* 1969. О замене буры при приготовлении зернистой лососевой икры // Сборник работ по технологии рыбных продуктов.– ТИНРО. – Хабаровск.– Вып. 1.– С. 98–103.
- Макарова Т.И. и др.* 1952. Пастеризация икры осетровых рыб // Труды ВНИРО. Технология рыбной продукции.– Т. 23.– С. 5–28.
- Мосолов В.В.* 1971. Протеолитические ферменты.– М.: Мир.– 322 с.
- Наседкина Е.А.* 1965. О способах заготовки слабосоленой икры тихоокеанских лососей // Рыбное хозяйство.– № 3.– С. 62–63.
- Немова Н.Н., Сидоров В.С.* 1980. Внутриклеточное распределение и активность катепсинов В и D в яйцах сига до и после оплодотворения // Онтогенез.– Т. 11.– С. 85–87.
- Никонова Н.А.* 1951. Определение качества соленой лососевой икры по химическим показателям // Известия ТИНРО.– Т. 34.– С. 195–205.
- Ржавская Ф.М.* 1976. Жиры рыб и морских млекопитающих.– М.:Пищевая промышленность.– 469 с.
- Солиник В.А.* 1947. Пастеризация икры дальневосточных лососей // Известия ТИНРО.– Т. 23.– С. 76–79.
- Теплицкая А.М.* 1951. Микрофлора соленой лососевой икры // Известия ТИНРО. – Т. 34.– С. 216–221.
- Ушакова Р.Ф.* 1970. Усовершенствование метода определения остаточных количеств низина в икре // Труды КаспНИРХ.– Т. 25.– С. 57–60.
- Шатовалова Л.А.* 2002. Обоснование и разработка технологии получения некоторых биологически активных соединений из гидробионтов Баренцева моря. Автореф. дисс. на соиск. уч. ст. канд. техн. наук.– Мурманск.– 133 с.

УДК 664.955.

И.Л. Корязова, Л.Р. Копыленко

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АКТИВНОСТИ ПРОТЕИНАЗ ОВУЛИРОВАВШЕЙ ИКРЫ НА ПРОЦЕСС ЕЕ ОБЕСКЛЕИВАНИЯ

В России и других странах широкое развитие получило осетроводство. Технология выращивания осетровых рыб позволяет перейти от эксплуатации природных запасов осетровых к их производству в интенсивной культуре. С развитием аквакультуры в России была предложена технология получения овулировавшей икры для целей воспроизводства с сохранением жизни самок осетровых рыб [Бурцев, 1969]. Это икра V стадии зрелости, которую можно использовать и для пищевых целей.

Однако традиционные способы посола, применяемые при заготовке икры IV стадии зрелости, неприемлемы для икры V стадии. В основном это связано с клейкостью икры, что является характерной особенностью овулировавшей икры [Гинзбург, Детлаф, 1969]. При промывке такой икры водой она склеивается, и традиционную сухо-рассыпчатую консистенцию зернистой икры получить не удастся. В первые минуты соприкосновения икры с водой интенсивно выделяется клейкое вещество, которое препятствует посолу икры по традиционной технологии.

Вопросом обесклеивания икры занимались многие зарубежные и советские ученые. Для этой цели предлагали раствор мочевины, вещество ПАС-Г (порошок ацетонированных семенников домашних животных), раствор танина, фармацевтический препарат ронидазы, суспензию талька, разведенное водой молоко, речной ил, крахмал, растительное масло [Катасонов, Боброва, 1975; Кормилин и др., 1978; Магомаев, 1976; Соин, 1976, 1978].

Однако при любом из предложенных способов обесклеивания икры происходит нарушение у икринок клейкой яичевой оболочки, ее разбухание и травмирование. Такая икра, естественно, не может быть использована для пищевых целей.

В 1990 г. С.Б. Подушкой и Р.Б. Брусованским с соавторами [1990] был разработан и запатентован способ получения пищевой икры осетровых рыб путем пятиминутной обработки ее на водяной бане при температуре 60–65 °С. Предложенное сочетание температурно-временных режимов, по сообщению авторов, обеспечивало хорошие потребительские свойства продукта в течение месяца.

В 1994 г. нами был разработан [Громова, Копыленко, 1994] и усовершенствован [Копыленко и др., 1998] в части придания икре вкусовых свойств способ приготовления пищевой икры из овулировавшей. Полученная икорная продукция имела приятный вкус и сохраняла микробиальную безопасность в течение 12 месяцев при температуре хранения минус 2–4 °С. Однако по консистенции она уступала традиционной икре, так как имела достаточно плотную оболочку.

Для устранения этого недостатка нами была предпринята попытка оптимизировать температурно-временной режим обработки икры. С этой целью мы провели исследования по определению зависимости протеолитической активности икры бестера от рН среды и температуры и по выявлению подклассовой принадлежности протеиназ. Именно эти данные, на наш взгляд, были необходимы для регулирования процесса обесклеивания овулировавшей икры и получения пищевой икры.

Методика

В качестве объекта исследований использовали овулировавшую икру бестера (гибрида белуги со стерлядью). Пользуясь случаем, выражаем искреннюю признательность и глубокую благодарность И.А. Бурцеву, который получил икру бестера прижизненным способом на рыбноводном предприятии ЗАО «Казачка» (Ростовская рыбная компания) и предоставил нам образцы для исследований.

Икру растирали на холоде в фарфоровой ступке, затем готовили 30%-ный водный гомогенат икры, через 30 мин центрифугировали при 16000g 20 мин, удаляли верхнюю жировую пленку и фильтровали через бумажный складчатый фильтр.

Общую протеолитическую активность растворимых белков икры определяли по методу Ансона [Anson, 1939]. Субстратами для определения активности протеолитических ферментов служили гемоглобин кристаллический из лошадиной крови и казеин (производства фирмы «SERVA», Германия). Использование двух природных субстратов связано с ограниченной растворимостью каждого из них при определенных значениях рН. К 0,2 мл экстракта добавляли 0,6 мл буфера, 0,2 мл субстрата (1%-ный раствор гемоглобина или 1%-ный раствор казеина) и смесь инкубировали при 37 °С в течение 1ч. Реакцию останавливали добавлением 0,5 мл 10%-ного раствора ТХУ.

Контрольные пробы фиксировали ТХУ в нулевое время. Опытные и контрольные образцы помещали на 10 мин в холодильную камеру для формирования осадка, который отделяли центрифугированием при 8000 g. К 0,3 мл полученного супернатанта добавляли 0,6 мл 0,5М NaOH и 0,18 мл реактива Фолина (0,7н.). Через 5 мин определяли оптическую плотность реакционной смеси при длине волны 750 нм. Единица протеолитической активности соответствовала такому количеству ферментного препарата, которое вызывало увеличение оптической плотности на 0,01 при длине волны 750 нм.

При определении зависимости активности протеиназ от рН среды использовали универсальный (рН 1,5), фосфатно-цитратный (рН 2,2–7,2) и 0,2 М боратный (рН 7,2–8,0) буферные растворы.

Исследование влияния температуры на стабильность протеиназ проводили, инкубируя 1 мл экстракта икры при различных значениях температуры и рН 3,2 в течение 10 мин, а затем определяли остаточную активность при 37 °С.

Белок определяли по методу Лоури, используя в качестве стандарта бычий сывороточный альбумин [Lowry et al., 1951].

Для определения подклассовой принадлежности протеолитических ферментов, выявленных в икре, использовали ингибиторный анализ с применением специфических ингибиторов протеиназ соответствующих подклассов: в качестве ингибитора сериновых протеиназ – фенолметилсульфонилфторид производства фирмы «Serva» (ФРГ), ингибитор Кунитца производства фирмы «Reanal» (ВНР), цистеиновых протеиназ – *n*-хлормеркурийбензоат и йодацетамид производства фирмы «Calbiochem» (США), аспартильных протеиназ – пепстатин производства фирмы «Sigma» (США) и металлопротеиназ – этилендиаминтетраацетат натрия производства фирмы «Serva» (ФРГ). Концентрация всех вышеперечисленных ингибиторов составляла 1×10^{-3} М. Оценивая влияние тех или иных ингибиторов на ферменты, экстракт в присутствии ингибитора инкубировали при 25 °С в течение 1 ч, а затем определяли остаточную ферментативную активность при рН 3,2.

Результаты и их обсуждение

Результаты определения активности протеолитических ферментов икры и овариальной жидкости в диапазоне рН от 1,2 до 7,0 представлены на рис. 1. Наибольшая протеолитическая активность в обоих случаях обусловлена протеиназами, активными в кислой зоне с рН-оптимумом в точках 1,8 и 3,2. Протеолитическая активность ферментов овариальной жидкости более чем в три раза выше протеолитической активности икры. При рН 5,4 в икре сохраняется незначительная протеолитическая активность, в то время как в овариальной жидкости она полностью отсутствует. Нулевая протеолитическая активность характеризует икру и овариальную жидкость в интервале рН от 6,0 до 7,2. То есть при значениях рН, свойственных для икры осетровых рыб (6,0–6,4), протеолитическая активность ферментов не проявляется.

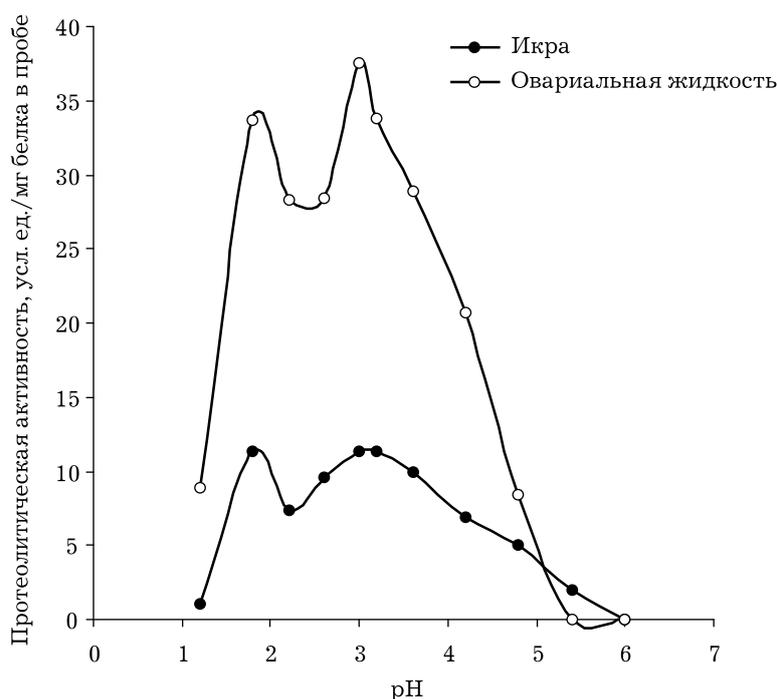


Рис. 1. рН-зависимость активности протеиназ икры и овариальной жидкости

Термостабильность протеиназ овариальной жидкости с преинкубацией проб при рН 1,8 в интервале температур от 20 до 70 °С выше, чем с преинкубацией при рН 3,2 (рис. 2).

Кривая термостабильности протеиназ икры с преинкубацией проб при рН 1,8 практически полностью повторяет кривую с преинкубацией при рН 3,2 в интервале температур от 55 до 64 °С, а при 65 °С протеиназы не стабильны (рис. 3). При этом протеиназы овариальной жидкости более стабильны при воздействии температуры, чем протеиназы икры. Ранее нами была отмечена высокая термостабильность протеиназ икры белуги, осетра и севрюги [Копыленко и др., 1984].

В результате исследований по влиянию специфических ингибиторов протеиназ икры не было обнаружено существенного ингибирующего влияния иодацетамида, что может быть связано с отсутствием цистеиновых протеиназ [Мосолов, 1971]. Это подтверждается отсутствием ингибирующего действия и ЭДТА, что также указывает на отсутствие цистеиновых протеиназ и металлоферментов, на которые обычно этот ингибитор оказывает инактивирующее действие. Ингибитор Кунитца и ПХМБ не оказывали инактивирующего действия, что могло бы свидетельствовать о наличии сериновых протеиназ.

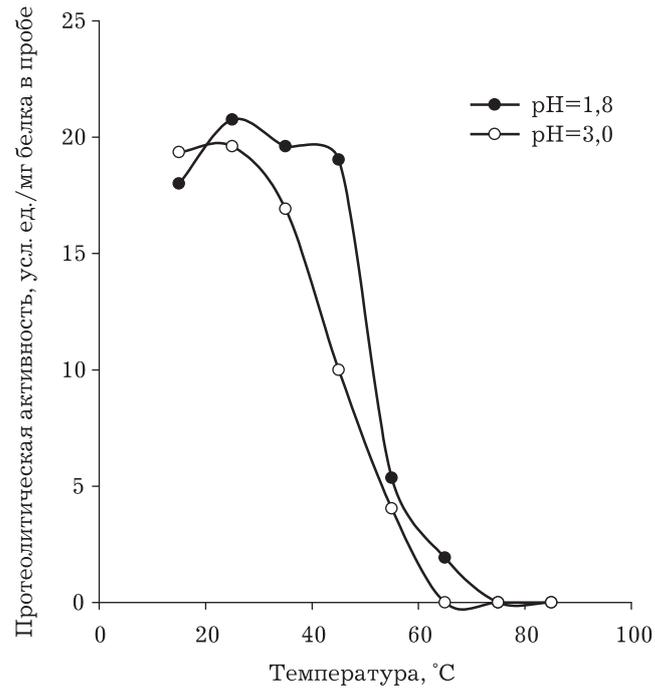


Рис. 2. Термостабильность протеиназ овариальной жидкости при различных значениях pH инкубации

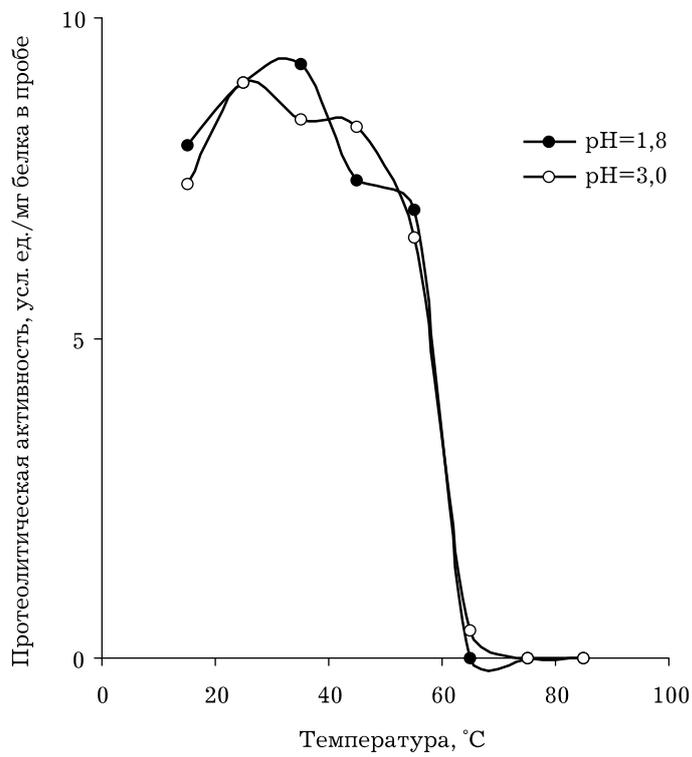


Рис. 3. Термостабильность протеиназ икры при различных значениях pH инкубации

Ниже приведены результаты исследований влияния специфических ингибиторов протеиназ на ферменты из овулировавшей икры бестера.

Ингибитор	Активность, %
Без ингибитора	100
Этилендиаминтетраацетат натрия	102
Фенилметилсульфонилфторид	101
Ингибитор Кунитца	103
Парахлормеркурийбензоат	98
Иодацетамид	92
Пепстатин	8

Из всех испытанных препаратов существенное инактивирующее действие оказал специфический ингибитор карбоксипептидаз пепстатин. При действии пепстатина в концентрации 1×10^{-3} М остаточная активность протеиназ составляла 8%.

Таким образом, в овулировавшей икре бестера не обнаружены сериновые, цистеиновые протеиназы и металлоферменты. РН-оптимум активности (3,2), максимальная активность по отношению к гемоглобину и отсутствие существенного влияния на активность ферментов ингибиторов цистеиновых и сериновых протеиназ позволяют предположить, что протеолитическая активность в икре бестера, по-видимому, связана в основном с протеиназами типа катепсина Д. Ранее нами это было показано для икры белуги, осетра и севрюги. Аналогичная картина была получена нами ранее для икры осетровых рыб IV стадии зрелости [Копыленко и др., 1984]. Имеющиеся в литературе сведения подтверждают, что протеолитическая активность ферментов икры лососевых рыб связана с наличием катепсина Д. В икре форели и сига также обнаружен катепсин Д и не обнаружены сериновые, цистеиновые протеиназы и металлоферменты [Немова, 1982]. Классовую принадлежность ферментов икры, активных при рН 1,8, не изучали.

Результаты проведенных исследований позволяют считать, что температурная обработка (65 °С) инактивирует сначала протеиназы овариальной жидкости, а затем икры и, по-видимому, другие ферментные системы, что и способствует обесклеиванию икры. Таким образом, удалось установить минимальную температуру, подавляющую активность ферментных систем икры, что способствует ее обесклеиванию. Однако, как показали результаты наших исследований, икра при температуре 65 °С обесклеивается, но после посола не приобретает консистенцию традиционной икры и способность сохранения показателей качества. Эти данные коррелируют с результатами ранее проведенных исследований [Подушка, Брусованский и др., 1990], согласно которым икра, подвергнутая пятиминутной обработке при температуре 65 °С, сохраняет хорошее качество в течение одного месяца.

На основании результатов проведенных исследований удалось разработать способ посола икры "know how" [Копыленко и др., 1998], который позволяет получать из овулировавшей икры бестера и других видов осетровых рыб зернистую икру со свойственным ей вкусом и нежной консистенцией. Способ обеспечивает высокое качество, стабильность показателей пищевой ценности и микробиальной безопасности икры в течение 12 месяцев хранения при температуре минус 2 – минус 4 °С.

Литература

- Бурцев И.А.* 1969 А.с. № 244793.
- Гинзбург А.С., Детлаф Т.А.* 1969. Развитие осетровых рыб.– М.: Наука.– 134 с.
- Громова В.А., Копыленко Л.Р.* 1996. Патент РФ № 2056759.
- Катасонов В., Боброва Ю.* 1975. Икру карпа можно обесклеивать водой // Рыбоводство и рыболовство.– № 1.– С. 11–12.
- Копыленко Л.Р., Мицкевич Л.Г., Вайтман Г.А., Мосолов В.В.* 1984. Протеолитические ферменты икры осетровых рыб // Прикладная микробиология и биохимия.– Т. XX.– С. 373–377.
- Копыленко Л.Р., Корязова И.Л., Громова В.А.* 1998. Патент РФ № 2126218.
- Копыленко Л.Р., Корязова И.Л.* 2002. Патент РФ №2002123393.
- Кормилин В., Сарсенбаев Ж., Суханов К.* 1978.К вопросу об обесклеивании икры // Рыбоводство и рыболовство.– № 6.– С. 12–13.
- Магомаев Ф.* 1976. Обесклеивание икры карпа молоком // Рыбоводство и рыболовство.– № 6.– С. 18.
- Мосолов В.В.* 1971. Протеолитические ферменты.– М.: Мир.– 322 с.
- Немова Н.Н.* 1982. Катеписины рыб в процессах оогенеза и эмбриогенеза. Дис. на соиск. уч. ст. канд. биол. наук.– Харьков: Гос. университет.– 188 с.
- Подушка С.Б., Брусованский Р.Б., Калгина Н.А., Ковда Т.А., Абдрахманова В.Л.* 1990. Патент РФ № 1827784.
- Соин С.Г.* 1976. О двух новых способах обесклеивания икры рыб при инкубации ее в заводских условиях // Рыбное хозяйство.– № 10.– С. 18–21.
- Соин С. Г.* 1978. Новый способ обесклеивания икры // Рыбоводство и рыболовство.– № 1.– С. 11–12.
- Anson M.L.* 1939. J.Gen.Physiol.–V. 22.– №1.– P. 79–89.
- Lowry O.N., Rosenbrough N.J., Farr A.L., Randall R.J.* 1951. J. Biol.Chem.– V. 193.– P. 265–275.

УДК 664.955.2.036.3

Н.А. Платонова, Л.Д. Курлапова, Т.Е. Рубцова

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА И БЕЗОПАСНОСТИ РЫБЫ ГОРЯЧЕГО КОПЧЕНИЯ, УПАКОВАННОЙ ПОД ВАКУУМОМ

Копчение — процесс обработки рыбы дымом или коптильным препаратом, повышающий ее стойкость при хранении, а также придающий специфические вкус, внешний вид и аромат.

Рыба горячего копчения (в частности, осетровые — белуга, севрюга и осетр) является деликатесной продукцией.

Срок хранения готовой продукции, упакованной в потребительскую тару и выпускаемой в виде потрошеной рыбы с головой, потрошеной обезглавленной, куска и куска-боковника по ГОСТ 7445-66, ограничен тремя сутками, что связано с большими трудностями при реализации в торговой сети.

В последние годы предприятия рыбной отрасли широко используют новые технологии и способы упаковки готовой продукции, в частности, вакуумную упаковку ломтиков или кусков рыбы. Вакуумная упаковка позволяет защитить рыбу горячего копчения от высыхания, микробальной и окислительной порчи, сохранить органолептические свойства и увеличить срок хранения. Однако осетровых рыб горячего копчения выпускают по ГОСТ 7445-66, в котором не предусмотрена вакуумная упаковка готовой продукции.

Новые сроки годности продукции устанавливает разработчик нормативной документации, при этом гигиеническое обоснование сроков годности проводится уполномоченными испытательными центрами при Минздраве России в соответствии с методическими указаниями (МУ 4.2.727-99) Госсанэпиднадзора РФ.

Целью настоящей работы явилось исследование динамики показателей качества и безопасности и установление сроков годности осетровых рыб горячего копчения, изготовленных на определенном предприятии и упакованных под вакуумом.

Исследования проводили в Испытательном центре «ВНИРО-ТЕСТ», аккредитованном в системе Госстандарта РФ (№ РОСС RU.0001.21 ПТ72).

Материалы и методы исследований

В качестве объектов исследований служили осетр, белуга, севрюга горячего копчения в виде кусков, ломтиков и рулетов, упакованных под вакуумом. В соответствии с МУ 4.2.727-99 нами были заложены на хранение при температуре 0 — минус 2 °С три партии каждого вида от трех дат выработки. Образцы анализировали на первые (фон), пятые, седьмые (заявленный срок) и 11-е сутки (резервный срок).

Органолептическую оценку (внешнего вида, консистенции, цвета, запаха и вкуса) рыбы горячего копчения проводили в начале и в конце предполагаемого срока годности по ГОСТ 7445-66.

Микробиологические показатели на наличие КМАФАнМ, БГКП, *S. aureus*, патогенных микроорганизмов, в том числе сальмонелл, сульфитредуцирующих кластридий, дрожжей и плесневых грибов, определяли в 1,0; 0,1 и 0,01 г продукта (ГОСТ 30518-97, ГОСТ 29185-91, ГОСТ 30519-97). Такого рода исследования проводили согласно МУ 4.2.727-99 с целью получения подробной санитарно-микробиологической характеристики и подтверждения стабильности качества продукта при хранении.

Содержание показателей, нормируемых по СанПиН 2.3.2.560-96, – 3,4-бенз(α) пирена и N-нитрозаминов определяли по ГОСТ Р 51650-2000 и МУ 4.4.1.011-93.

В соответствии с требованиями методических указаний по гигиенической оценке сроков годности пищевых продуктов, содержание жира в которых более 5 %, исследовали показатель окислительной порчи липидов – перекисное число по ГОСТ 7636-85.

Липиды выделяли по методу Блайя и Дайера [Кейтс М. “Техника липидологии”, 1975]. Для выявления степени окислительных процессов в рыбе горячего копчения при хранении определяли также кислотное число (ГОСТ 7636-85).

Результаты исследований

Исследована динамика показателей качества и безопасности осетровых рыб горячего копчения, упакованных под вакуумом: внешний вид, запах, вкус, кислотное и перекисное числа, микробиологическая оценка, содержание 3,4-бенз(α)пирена и N-нитрозаминов.

В таблице представлены результаты исследований общей обсемененности рыбы горячего копчения: севрюги, осетра (кусок) и белуги (рулет), упакованных под вакуумом, на пятые, седьмые и 11-е сутки хранения при температуре 0 – минус 2 °С. Во всех образцах не обнаружены БГКП, *S. aureus*, патогенные микроорганизмы, в том числе сальмонеллы, сульфитредуцирующие кластридии, дрожжи и плесневые грибы. Рыба горячего копчения в первые пять суток хранения по микробиологическим показателям соответствовала требованиям нормативной документации (см. таблицу, рис. 1).

Результаты микробиологических исследований рыбы горячего копчения в процессе хранения

Образец	Продолжительность хранения, сут.					
	ПДК по НД	1-е	5-е	7-е	11-е	14-е
Севрюга (кусок)	$1,0 \times 10^3$	$< 1,0 \times 10^1$	1×10^1	$1,2 \times 10^1$	$4,2 \times 10^2$	$5,0 \times 10^3$
Осетр (ломтики)	$1,0 \times 10^3$	$< 1,0 \times 10^1$	$3,0 \times 10^2$	$3,0 \times 10^1$	$9,0 \times 10^2$	$6,5 \times 10^3$
Белуга (рулет)	$1,0 \times 10^3$	$< 1,0 \times 10^1$	$1,0 \times 10^1$	$1,0 \times 10^1$	$2,0 \times 10^2$	$1,0 \times 10^3$
Белуга (ломтики)	$1,0 \times 10^3$	$< 1,0 \times 10^1$	$1,0 \times 10^2$	$3,0 \times 10^2$	$1,0 \times 10^3$	$4,0 \times 10^3$
Осетр (кусок)	$1,0 \times 10^3$	$< 1,0 \times 10^1$	$< 1,0 \times 10^1$	1×10^1	$1,2 \times 10^1$	$5,0 \times 10^3$

Это подтверждается и органолептической оценкой рыбы горячего копчения (внешним видом, цветом, запахом и консистенцией), которая на протяжении пяти дней соответствовала требованиям нормативной документации: рыба прокопчена до полного сваривания, поверхность чистая, цвет – свойственный данному виду копченой продукции, консистенция – сочная, плотная, вкус и запах – свойственные рыбе горячего копчения, без посторонних признаков.

На седьмые сутки консистенция севрюги (кусок) изменилась от сочной до плотной, белуги (рулет) – от плотной до суховатой, осетра (ломтики) – от сочной до мягковатой, белуги (ломтики) – от плотной до мягковатой и в целом соответствовала требованиям нормативной документации.

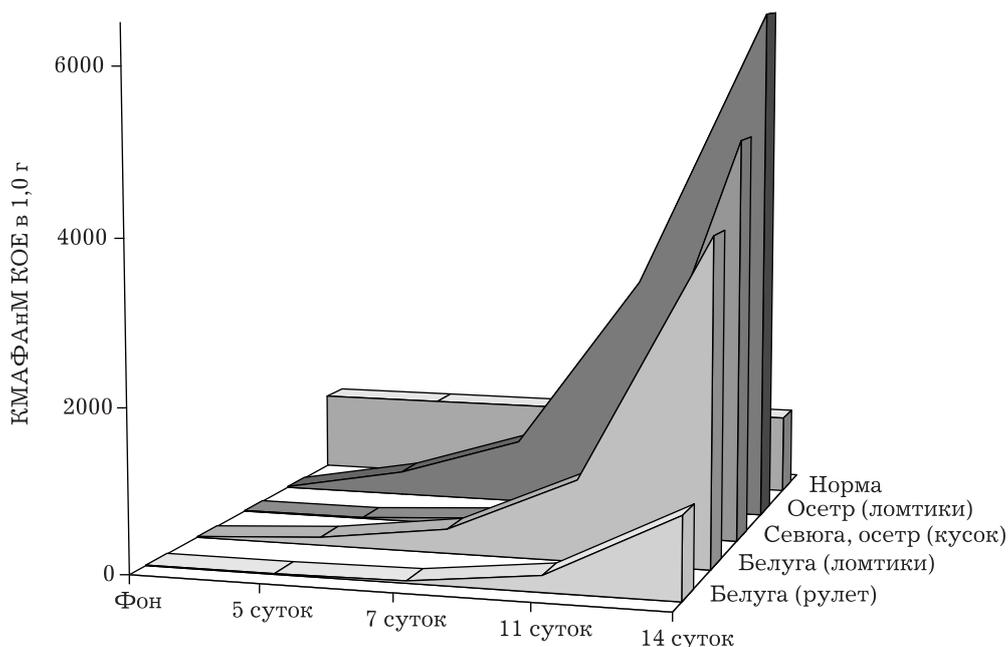


Рис. 1. Динамика изменений микробиологических показателей рыбы горячего копчения

В ломтиках осетра и белуги на седьмые сутки общая микробная обсемененность приближалась к нормируемой — 1×10^3 (см. таблицу). Если на первые и пятые сутки хранения ломтики рыбы горячего копчения соответствовали требованиям НД, то на седьмые сутки в образцах ощущался незначительный привкус окислившегося жира, что не наблюдалось в куске и свидетельствовало о меньшей стабильности ломтиков в хранении, чем кусков.

На 14-е сутки хранения в двух из трех партий белуги горячего копчения (рулет) была обнаружена кишечная палочка (в 1 г). В севрюге горячего копчения (кусок) БГК выделены из 0,1 г продукта. К этому времени рыба приобретала слегка мажущую консистенцию и запах, не свойственный свежему продукту.

На рис. 2 и 3 представлена динамика изменения кислотного и перекисного чисел: в процессе хранения рыбы горячего копчения наблюдается постепенное увеличение кислотных чисел. Динамика этих изменений указывает на незначительные гидролитические и окислительные процессы в липидах рыбы горячего копчения в процессе 11-суточного хранения. Значения перекисных чисел колеблются без какой-либо зависимости в сторону увеличения или уменьшения.

В результате исследования динамики перекисных чисел липидов, содержащихся в рыбе горячего копчения, нами не выявлено их зависимости от вида разделки или срока хранения (см. рис. 3).

Полученные нами результаты коррелируются с литературными данными в том, что при установлении сроков годности продуктов из гидробионтов перекисное число не может быть использовано в качестве объективного показателя окислительной порчи липидов [Ржавская, 1976].

Содержание 3,4-бенз(α)пирена во всех образцах рыбы горячего копчения составляло менее 0,001 мг/кг, что не превышает нормируемое значение — 0,001 мг/кг.

Результаты определения количества N-нитрозаминов в образцах рыбы горячего копчения свидетельствуют о том, что этот показатель ($< 0,002$ мг/кг) был ниже нормируемого — 0,003 мг/кг. В процессе хранения содержание N-нитрозаминов не изменялось.

При исследовании изменений качества рыбы горячего копчения (кусок, рулет, ломтики), хранившейся в вакуумной упаковке в течение 14-ти суток, установлено, что индикаторами порчи являются общая обсемененность и кишечная палочка, о чем свидетельствует органолептическая оценка.

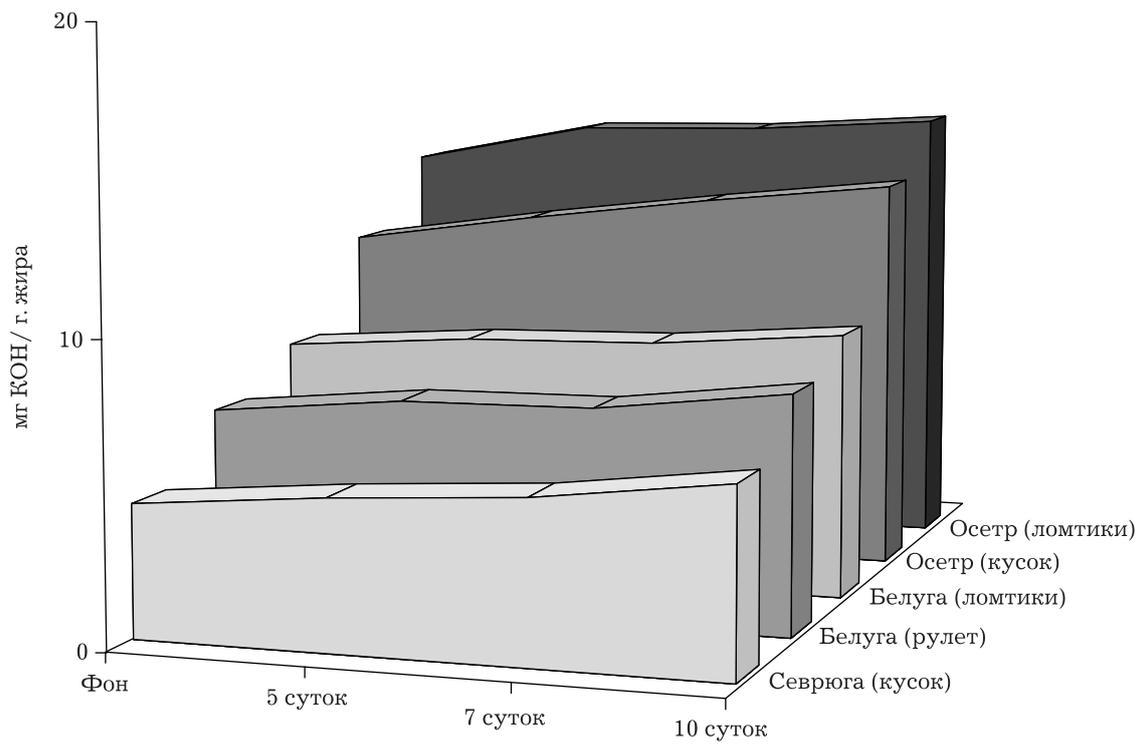


Рис. 2. Динамика изменений кислотного числа липидов рыбы горячего копчения, мгКОН/г жира

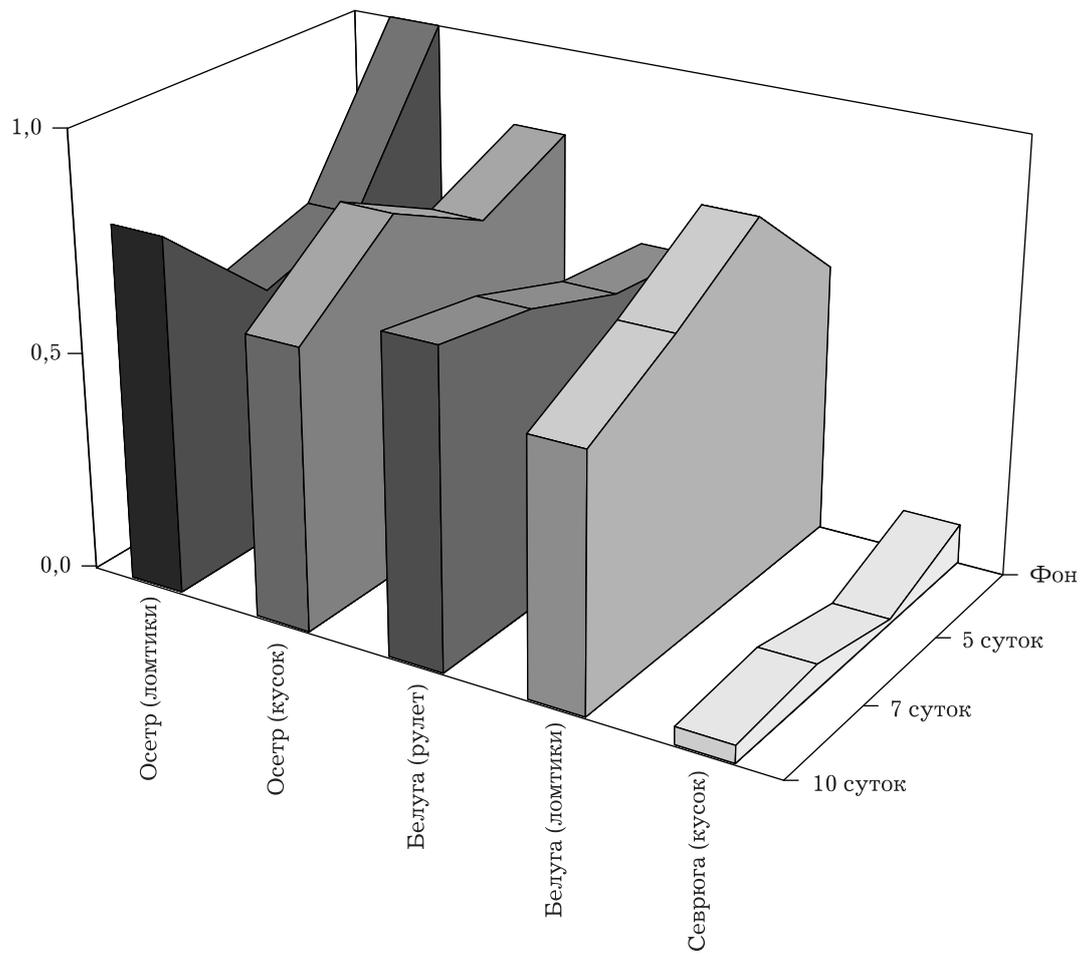


Рис. 3. Динамика изменений перекисного числа липидов рыбы горячего копчения, % йода

На основании результатов исследований рекомендуются следующие сроки годности осетровых рыб горячего копчения при температуре хранения 0 – минус 2 °С: семь суток – для куска и пять суток – для ломтиков. Однако известно, что сроки годности рыбы горячего копчения, вырабатываемой на других предприятиях, составляют 10 и 7, 12 и 10 суток соответственно. Это может быть связано как с применяемой технологией копчения рыбы, так и с санитарным состоянием производства.

Выводы

1. Сроки годности осетровых рыб горячего копчения при температуре хранения от 0 до минус 2 °С составляют пять суток – для ломтиков и семь суток – для куска и рулета.

2. Процессам порчи в большей степени подвержена рыба горячего копчения в виде ломтиков, чем рыба, разделанная на куски.

Литература

- Кейтс М.* 1975. Техника липидологии.– М.: Мир.– 322 с.
- Методические указания.* МУ-4.2.727-99. Гигиеническая оценка сроков годности пищевых продуктов.– М.: Минздрав России.– 1999.– 24 с.
- МУ 4.4.1.011-93.* Определение летучих N-нитрозаминов в продовольственном сырье и пищевых продуктах. 1993. М.– 16 с.
- Ржавская Ф. М.* 1976. Жиры рыб и морских млекопитающих.– М.: Пищевая промышленность.– 469 с.

УДК 664.951.3.

З.В. Слапогузова

ИССЛЕДОВАНИЕ БАКТЕРИЦИДНЫХ СВОЙСТВ КОПТИЛЬНОГО ПРЕПАРАТА “ВНИРО”

Производство копченой рыбной продукции как способ консервирования известен давно. Этот способ основан на воздействии на рыбу поваренной соли и различных химических компонентов, содержащихся в древесном дыме или коптильной жидкости.

В основе бактерицидного эффекта, возникающего при обработке пищевых продуктов коптильным дымом, лежат явления, связанные с воздействием определенных химических веществ на микрофлору обрабатываемого изделия. Познавание химической природы бактерицидного действия копчения имеет практическое значение для производства коптильного дыма, обладающего оптимальными технологическими свойствами, в том числе и способностью подавлять рост микрофлоры, а также при получении коптильных препаратов. Взгляды большинства исследователей, занимающихся изучением химической природы органических веществ, которые обладают бактерицидным действием, совпадают лишь в отношении бактерицидных свойств фенольных компонентов дыма. Что же касается вопроса о влиянии других его составных частей на микрофлору копченых продуктов, то они либо противоречивы, либо носят гипотетический характер [Курко, 1969].

В современной технологии копчения гидробионтов коптильные препараты используют для придания пищевым продуктам цвета, аромата и вкуса копчености, а также для предотвращения порчи продукта в процессе хранения. Все коптильные препараты способны придавать обрабатываемым изделиям перечисленные выше свойства, однако степень их выраженности разная и зависит в основном от качественного состава этих препаратов и содержания в них отдельных органических соединений.

Целью настоящей работы является изучение влияния фенольной фракции коптильного препарата “ВНИРО” на рост микрофлоры.

Для идентификации индивидуальных фенольных соединений методом группового органического анализа из коптильного препарата “ВНИРО” были выделены фракции фенолов, исследования которых проводили методом хромато-масс-спектрометрии (ХМС).

Анализ проводился ведущим научным сотрудником Хромых Н.Н. на хромато-масс-спектрометре Hewlett Packard HP5973 на кварцевой капиллярной колонке с неподвижной фазой HP-5 MS (30м × 0,25мм × 0,25мкм) в режиме программируемой температуры от 40 до 250 °С со скоростью программирования 10 °С/мин.

В процессе ХМС анализа температура инжектора составляла 250 °С, ионизирующее напряжение — 70 В, скорость сканирования — 1 спектр/с.

Идентификацию индивидуальных фенолов проводили по полному ионному току с учетом особенностей диссоциативной ионизации стандартных фенольных соединений и по данным библиотечного поиска в библиотеке Wiley Data Base.

Оценку химического состава копильного препарата и его разведений проводили по ТУ-15-1046-89 “Копильный препарат “ВНИРО”.

Для исследования бактерицидной активности копильного препарата “ВНИРО” с различной концентрацией фенольных соединений определяли его воздействие на музейные тест-культуры микроорганизмов, вызывающих микробиологическую порчу рыбопродукции, а также на штаммы культур, выделенные непосредственно из сырья, соленых полуфабрикатов и копченой рыбы, изготовленной дымовым способом: *Alcaligenes eutrophus*, *Acinetobacter calcoaceticus*, *Micrococcus varians*, *Pseudomonas alcaligenes*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*, *Sarcina*, бактерии рода *Bacillus*, дрожжи рода *Saccharomyces*, дрожжи рода *Torula*.

Для постановки опыта музейные культуры оживляли стандартным методом путем посева на плотные питательные среды (МПА) штрихом (пересев со скошенного агара на чашки Петри осуществляли микробиологической петлей). Культуры бактерий термостатировали в течение 48–72 ч при следующих температурных режимах: *Alcaligenes eutrophus*, *Acinetobacter calcoaceticus*, *Micrococcus varians*, *Escherichia coli*, *Sarcina*, *Bacillus subtilis* – при 30 ± 1 °C; *Pseudomonas alcaligenes*, *Pseudomonas aeruginosa* – при 20 ± 1 °C. В результате были получены колонии бактерий, характеризующиеся обильным ростом на питательных средах.

Воздействие различных концентраций фенольных соединений в копильном препарате на рост бактерий, вызывающих порчу рыбной продукции, определяли методом диффузии копильного препарата и его разведений в агар с применением стандартных стеклянных колодцев на плотных питательных средах (МПА).

С помощью микробиологической петли биомассу бактерии после одно–трехсуточного инкубирования при оптимальной температуре на МПА переносили в пробирку со стерильным физиологическим раствором. Тщательно растирая биомассу о стенку пробирки, получали однородную суспензию культуры со средней степенью мутности 10^6 клеток.

На поверхность подсушенной питательной среды наносили стерильной пипеткой 0,1 мл бактериальной взвеси, равномерно распределяли стеклянным шпателем по поверхности среды до полного впитывания суспензии культуры в агар для получения сплошного газона колоний и выдерживали 30 мин.

На поверхность подсушенной среды профламбированным остроконечным пинцетом помещали стерильные колодца диаметром 8 мм, слегка придавливая их к агару. Колодца располагали на расстоянии 4,0–4,5 см друг от друга и от края чашки.

Стерильными пипетками в колодца вносили по 0,5 мл из всех растворов, имеющих различную концентрацию фенолов (0,007; 0,05; 0,11; 0,23%).

Чашки с колодцами помещали в термостат на одни–двое суток при оптимальной для каждой культуры температуре инкубирования.

Для исследования бактерицидных свойств использовали копильный препарат “ВНИРО” с массовой долей фенольных соединений 0,23%.

Качественный и количественный состав фенольной фракции копильного препарата “ВНИРО” представлен в табл. 1.

Ингибирование окислительной и бактериальной порчи продукта фенольные компоненты осуществляют тем сильнее, чем выше молекулярная масса и чем больше в молекуле содержится гидроксильных (или метоксильных) групп и чем больше величина алкильной цепи [Курко, 1984].

Из табл. 1 видно, что копильный препарат “ВНИРО” содержит сбалансированный и разнообразный по составу спектр фенольных соединений. Более 30% фенольных компонентов в своей молекуле содержат гидроксильные или метоксильные группы, поэтому можно предположить, что копильный препарат “ВНИРО” обладает сильным ингибирующим эффектом против микробиальной порчи копченой рыбы.

Таблица 1. Состав фенольной фракции коптительного препарата “ВНИРО”

Соединение	Мг/100 г	%
Фенол	11,11	3,03
0,р крезол	43,42	11,84
м-крезол	50,64	13,80
Гваякол	34,93	9,52
4-этилфенол	16,2	4,36
2 метокси-4-метил-фенол	23,24	6,34
4-этилрезорцинол	3,11	0,86
2 этил-6-метилфенол	1,62	0,44
3-третбутил-4-метоксифенол	1,44	0,39
4,5-диметокси-2-метилфенол	6,80	1,86
Ванилин	20,34	5,55
1-(2 гидроксифенил) этанол	3,40	0,93
Ацетованиллон	19,71	5,37
4-(4 гидроксифенил)-2 бутанол	17,60	4,80
4-этилгваякол	10,39	2,83
2.4-диметилфенол	10,80	2,94
Метилциклопентенелон	12,58	3,43
Этилциклопентенелон	12,70	3,46
Пропилциклопентенелон	2,89	0,80
Ацетосирингон	35,37	9,64
Сиреневый альдегид	28,65	7,81
<i>Итого:</i>	366,76	100,0

Для определения степени воздействия препарата на микроорганизмы из исходного коптительного препарата делали разведения с различной концентрацией препарата в растворе. Полученные растворы имели следующие концентрации коптительного препарата (в %): 50; 25; 5.

Результаты химического анализа коптительного препарата “ВНИРО” и его разведений представлены в табл. 2.

Таблица 2. Химический состав коптительного препарата “ВНИРО” и его разведений

№ раствора	Концентрация коптительного препарата, %	Плотность, г/см ³	Общая кислотность (по уксусной кислоте), %	Массовая доля фенолов (по гваяколу), %	Массовая доля карбонильных соединений (по фурфуролу), %
1	5	1,001	0,36	0,007	Не обнаружено
2	25	1,010	1,54	0,05	0,28
3	50	1,021	2,59	0,11	1,48
4	100	1,043	5,06	0,23	3,17

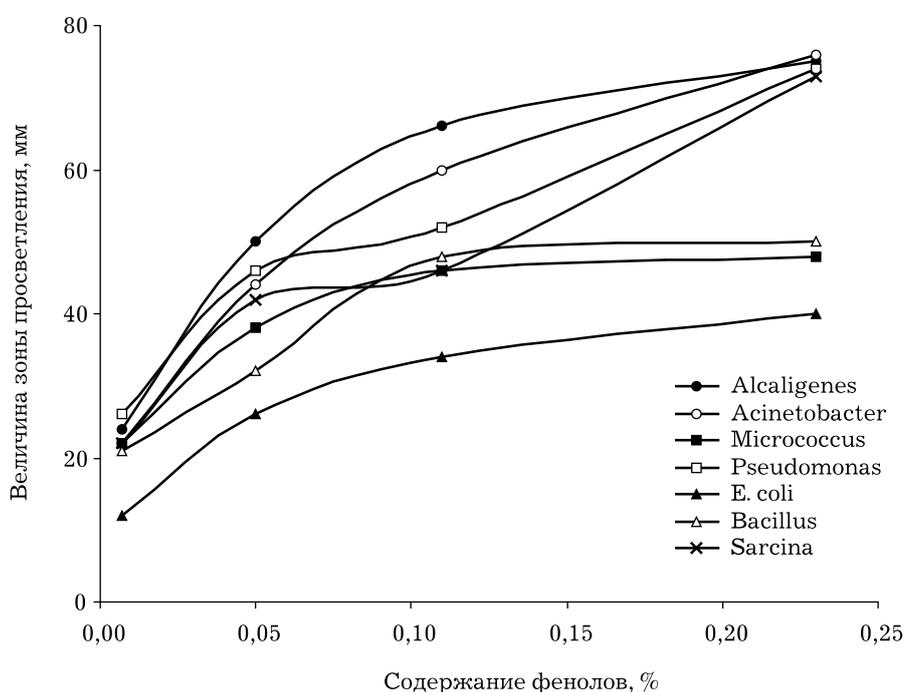
Воздействие коптительного препарата “ВНИРО” и его разведений на чистые культуры бактерий представлено в табл. 3.

Зона просветления величиной менее 15 мм характеризует культуру как слабочувствительную к воздействию раствора; величиной от 15 до 35 мм – как чувствительную культуру; от 35 до 65 мм – как высокочувствительную культуру; при величине зоны просветления более 65 мм наблюдается полное подавление роста культуры дрожжей; при ∞ – полное подавление роста культуры бактерий.

Графическое изображение зависимости бактерицидной активности коптительного препарата “ВНИРО” от содержания в нем фенолов представлено на рисунке.

Таблица 3. Величина зон “просветления” на чашках Петри при воздействии коптильного препарата “ВНИРО” с различной концентрацией фенольных соединений на чистые культуры бактерий

Культуры бактерии	Величина зоны просветления, мм при концентрации фенолов в коптильном препарате, %			
	0,007	0,05	0,11	0,23
<i>Alcaligenes eutrophus</i>	24	50	66	∞
<i>Acinetobacter calcoaceticus</i>	22	44	60	∞
<i>Micrococcus varians</i>	22	38	46	48
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	26	46	52	∞
<i>Escherichia coli</i>	12	26	34	40
<i>Bacillus subtilis</i>	21	32	48	50
<i>Sarcina</i>	22	42	46	∞



Зависимость величины зоны просветления от содержания фенолов в препарате

Анализ воздействия коптильного препарата “ВНИРО” и его разведений на чистые культуры бактерий показал, что:

- даже незначительное (менее 0,007%) содержание фенолов в коптильном препарате оказывает ингибирующее действие на рост бактериальных культур;
- по мере увеличения концентрации фенолов ингибирующая активность растворов увеличивается, о чем свидетельствует увеличение зон просветления на чашках (подавление роста культуры);
- при содержании фенолов 0,23 % наблюдается полное подавление роста у культур *Alcaligenes eutrophus*, *Acinetobacter calcoaceticus*, *Sarcina* и *Pseudomonas aeruginosa* (данные культуры активно участвуют в порче рыбной продукции);
- коптильный препарат оказывает ингибирующее воздействие как на грамположительную, так и на грамотрицательную микрофлору, в то время как после обработки рыбы дымом в остаточном микробном спектре продукта преобладают грамположительные микробококки и молочнокислые бактерии.

В результате исследований воздействия коптильного препарата “ВНИРО” на чистые культуры бактерий установлено, что он обладает сильным ингибирующим

эффектом на бактериальные культуры, о чем свидетельствует полное подавление роста культур *Alcaligenes eutrophus*, *Acinetobacter calcoaceticus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Sarcina*, а бактерии *Micrococcus varians*, *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis* оказались высокочувствительными к воздействию препарата (см. табл. 3). Даже при разведении копильного препарата 1:1 его бактерицидная активность настолько высока, что зона чувствительности роста всех бактерий составляет от 34 до 66 мм, что говорит о сильном бактерицидном эффекте.

Проведенные исследования позволяют сделать предположение о возможности увеличения сроков годности копченой продукции, изготовленной с использованием копильного препарата “ВНИРО”.

Литература

- Курко В.И.* 1969. Химия копчения.– М.: Пищевая промышленность.– 342 с.
Курко В.И. 1984. Основы бездымного копчения.– М.: Легкая и пищевая промышленность.– 231 с.

УДК 639.33:574.5

Е.Н. Харенко, Т.А. Фонарева

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМЫ УСТАНОВЛЕНИЯ НОРМ ЕСТЕСТВЕННОЙ УБЫЛИ ПРОДУКЦИИ ИЗ ГИДРОБИОНТОВ ПРИ ХРАНЕНИИ И ТРАНСПОРТИРОВКЕ

Правительство Российской Федерации 12 ноября 2002 года приняло постановление № 814 “О порядке утверждения норм естественной убыли при хранении и транспортировке товарно-материальных ценностей”. Данное постановление направлено на реализацию положений Налогового кодекса Российской Федерации (статья 254) в части определения величины естественных потерь при хранении и транспортировании товарно-материальных ценностей, которые приравниваются к материальным расходам для целей налогообложения при исчислении и уплате налога на прибыль предприятий, добывающих, перерабатывающих, производящих хранение и транспортировку продукции.

Под естественной убылью продукции из гидробионтов при хранении и транспортировании понимаются потери массы продукта при сохранении качества в пределах требований технической документации, обусловленные объективным воздействием комплекса физико-химических факторов.

В процессе хранения масса продукции уменьшается вследствие изменения влагоудерживающей способности мышечной ткани гидробионтов (так называемая усушка). Для сохранения влагоудерживающей способности применяются различные методы, в частности, пониженная температура. Теоретически отсутствие массообмена и энергообмена между тканью продукта и окружающей средой исключает изменение массы. Практически в связи с несовершенством существующих в настоящее время средств защиты от потерь при хранении и транспортировке происходит усушка продукции за счет выделения сока, т.е. влаги, вместе с которой удаляются питательные вещества (общий азот, плотные вещества), и, следовательно, уменьшение массы. В результате предприятия, проводящие хранение и транспортировку продукции из гидробионтов, несут прямые убытки, не зависящие от их хозяйственной деятельности. Ранее Госналогслужбой рекомендовалось относить потери продукции за счет собственной прибыли предприятий, что существенно уменьшало налоговую базу по налогу на прибыль.

Налоговый Кодекс РФ предусматривает отнесение естественных потерь к материальным затратам. Механизмом определения размеров таких потерь является применение норм естественной убыли (НЕУ).

В связи с этим принятие Правительством РФ вышеуказанного Постановления является крайне актуальным, так как позволит предприятиям реально определять затраты на производство продукции и налогооблагаемую базу для исчисления налога на прибыль, которые будут являться результатом непосредственной деятельности самого предприятия.

В целях реализации Постановления Правительства РФ от 12 ноября 2002 г. №814 в 2002–2003 гг. в рыбной отрасли возобновлена работа по установлению норм естественной убыли на продукцию из гидробионтов.

ВНИРО был проведен анализ архивных материалов по нормам естественной убыли, которые были разработаны до 1990 г. Кроме того, в 2003 г. совместно с бассейновыми НИИ подготовлена “Методика определения норм естественной убыли массы мороженой продукции из гидробионтов при холодильном хранении”.

Для комплексного решения задач по нормированию естественной убыли дальнейшие исследования должны быть направлены прежде всего на создание методических основ нормирования (апробация методики определения НЕУ по мороженой продукции, разработка методик по другим видам продукции, подготовка инструкции проведения работ по нормированию естественной убыли). Очень важным моментом является обработка результатов опытно-контрольных работ с применением методов математической статистики, позволяющих получать реальные научно-обоснованные нормы естественной убыли.

Параллельно необходимо проведение маркетинговых исследований с целью определения объемов и ассортимента продукции из гидробионтов, закладываемой на хранение, в разрезе отдельных бассейнов, а также объемы, маршруты и способы транспортировки продукции. Это даст возможность выделить наиболее важные объекты и объединить их в группы, по которым будут устанавливаться НЕУ.

Решение задач в области нормирования естественной убыли предполагает проведение значительного объема научных исследований, обусловленного постоянным расширением видового состава промысловых объектов и производимой из них продукции, совершенствованием технологического оборудования, условий хранения и транспортировки продукции, внедрением новых технологий.

Возобновление в рыбной отрасли работ по определению НЕУ позволит установить прогрессивные научно-обоснованные нормы естественных потерь, направленные на экономию материальных ресурсов, которые могут стать объективным критерием исчисления налогооблагаемой базы предприятий, осуществляющих добычу промысловых объектов, их переработку, хранение и транспортировку продукции из гидробионтов.

4. КОРМОВЫЕ ПРОДУКТЫ

УДК 664.957

Н.П. Боева

СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПРОИЗВОДСТВА КОРМОВОЙ МУКИ ИЗ ГИДРОБИОНТОВ

Кормовая мука из гидробионтов является одним из важнейших белковых компонентов комбикормов, используемых в птицеводстве, животноводстве, пушном звероводстве и товарном рыбоводстве.

Благодаря высокому содержанию белка (до 70%), состав которого богат уникальными незаменимыми аминокислотами, широкому спектру макро- и микроэлементов, повышенному содержанию биологически активных полиненасыщенных жирных кислот $\omega 3$ и витаминов кормовая рыбная мука способствует усвоению растительных кормов, повышает резистентность, продуктивность, яйценоскость, выживаемость и другие качественные показатели сельскохозяйственных животных, птиц, рыб и пушных зверей.

Значительное снижение производства кормовой муки в России за последнее десятилетие с 580 тыс. т в 1990 г. до 100 тыс. т в 2003 г. резко увеличило разрыв между ее потребностью, составляющей, по данным Минсельхоза РФ, 400–600 тыс. т, и объемом производства, возрастающим в условиях развивающегося отечественного животноводства и товарного рыбоводства.

В настоящее время спрос на кормовую рыбную муку удовлетворяется в основном за счет ввоза импортной муки. За последние три года ее ввезено 127–142 тыс. т на сумму более 1,7 млрд. руб.

Структура спроса на муку из гидробионтов в ближайшие годы будет следующей: больше всего ее потребуется в птицеводстве — до 70% от объема производства, до 15% — в свиноводстве, до 15% — в товарном рыбоводстве и пушном звероводстве.

Резкое увеличение объема производства кормовой муки возможно только при расширении сырьевой базы за счет объектов промысла, характеризующихся крупномасштабными запасами.

Исходя из анализа состояния сырьевых запасов, к таким объектам можно отнести недоиспользуемых в настоящее время мелких мезопелагических рыб, маломерных рыб Азово-Черноморского бассейна (хамсу, кильку, тюльку) и антарктического криля.

Использование этих объектов в качестве сырья для производства кормовой муки позволяет, с одной стороны, увеличить ее выпуск до 1,0–1,5 млн. т в год, полностью обеспечив потребность отечественного сельского хозяйства и рыбоводства, с другой стороны, высвободить до 20 % улова традиционных объектов промысла на производство пищевой продукции [Дубровская, 2000].

Сокращению сырьевой базы для производства кормовой муки способствует негативная практика сбрасывания рыбаками за борт прилова и отходов от переработки рыбы на пищевую продукцию. Ежегодно, по мнению экспертов, за борт выбрасывается почти 30 млн. т прилова, а отходы от производства потрошеной, обезглавленной рыбы составляют 30–40%, от производства филе — 50–60% от целой рыбы.

Одновременно одним из путей обеспечения рыбомучного производства достаточными объемами сырья является организация вылова недоиспользуемых объектов промысла: макруруса, кальмаров, ликодов, бычков, скатов, а также отходов пищевых производств.

Для решения проблемы использования рыб повышенной жирности со слабой структурой мышечной ткани, таких как мелкие мезопелагические рыбы и маломерные рыбы Азово-Черноморского бассейна, во ВНИРО была разработана новая технология производства кормовой муки центрифужно-сушильным способом с применением электроплазмолиза, позволяющая получить рыбную муку, соответствующую требованиям ГОСТа 2116-02 по содержанию жира в муке, и с повышенным содержанием белка.

В процессе электроплазмолиза при воздействии электрического поля на рыбное сырье изменяется структура плазматических оболочек клеток ткани, что сопровождается падением удельного сопротивления и увеличением их проницаемости. Клеточные мембраны имеют нежную и пластичную структуру. Они содержат 8–15% сухой клеточной субстанции и около 70–90% клеточных липидов, представленных триглицеридами и фосфолипидами. Модели клеточных мембран до и после воздействия на них электрического тока показаны на рис. 1 [Münch, 1988]. Полнота разрушения жировых клеток сырья зависит от напряженности электрического поля и продолжительности его воздействия. Таким образом, электроплазмолиз существенно облегчает последующее извлечение жира [Ржавская, 1988; Ржавская, 1989; Дубровская, 2000; Боева, 2002].

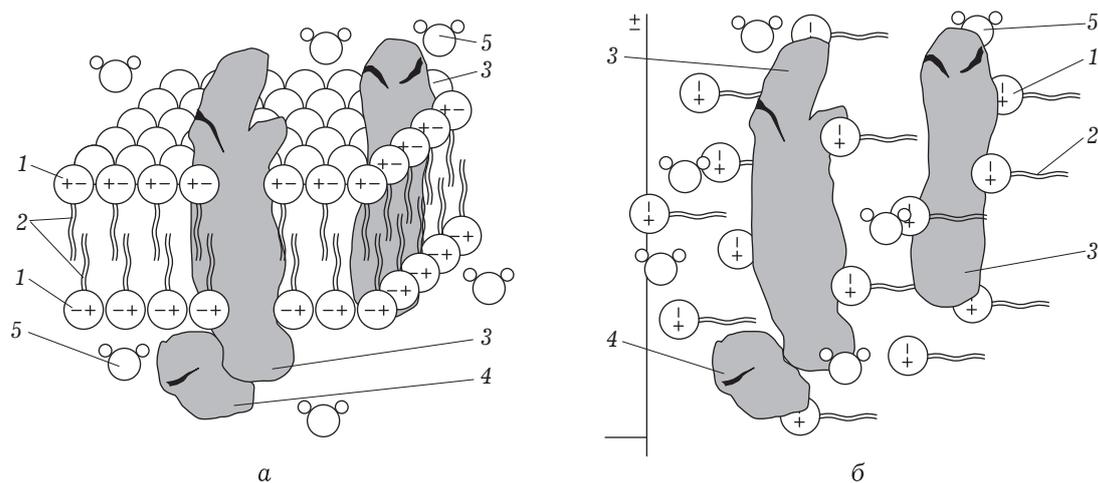


Рис. 1. Модели клеточных мембран жировой ткани до (а) и после (б) воздействия на них электрического тока:

1 — гидрофильная часть липида (диполь); 2 — гидрофобная часть липида (остаток жирной кислоты); 3 — интегральный (цельный) белок; 4 — периферийный белок; 5 — вода

В целях оптимизации процесса электрообработки рыбного сырья были проведены технологические эксперименты и аналитические исследования по определению выхода жира из рыбного сырья в зависимости от следующих факторов: на-

пряженности электрического поля ($E_{обр.}$), продолжительности его воздействия ($\tau_{обр.}$), температуры разваривания сырья ($T_{вар.}$) и продолжительности его разваривания ($\tau_{вар.}$).

На рис. 2, 3, 4 представлены результаты определения выхода жира из мелких мезопелагических рыб (ММР) в зависимости от напряженности электрического поля ($E_{обр.}$), продолжительности его воздействия ($\tau_{обр.}$) и продолжительности разваривания сырья ($\tau_{вар.}$).

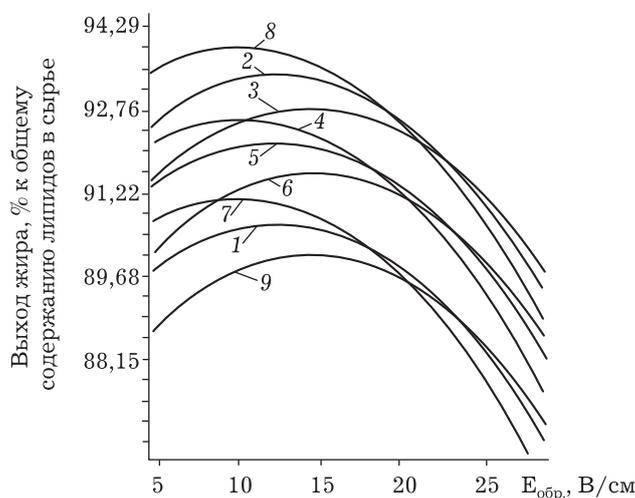


Рис. 2. Зависимость выхода жира из ММР от напряженности электрического поля при различных значениях $\tau_{обр.}$ и $T_{вар.}$ ($\tau_{вар.} = 7$ мин):

1 — $\tau_{обр.} = 5$ с, $T_{вар.} = 67,5$ °С; 2 — $\tau_{обр.} = 5$ с, $T_{вар.} = 75,0$ °С; 3 — $\tau_{обр.} = 5$ с, $T_{вар.} = 82,5$ °С;
 4 — $\tau_{обр.} = 9$ с, $T_{вар.} = 67,5$ °С; 5 — $\tau_{обр.} = 9$ с, $T_{вар.} = 75,0$ °С; 6 — $\tau_{обр.} = 9$ с, $T_{вар.} = 82,5$ °С;
 7 — $\tau_{обр.} = 13$ с, $T_{вар.} = 67,5$ °С; 8 — $\tau_{обр.} = 13$ с, $T_{вар.} = 75,0$ °С; 9 — $\tau_{обр.} = 13$ с, $T_{вар.} = 82,5$ °С

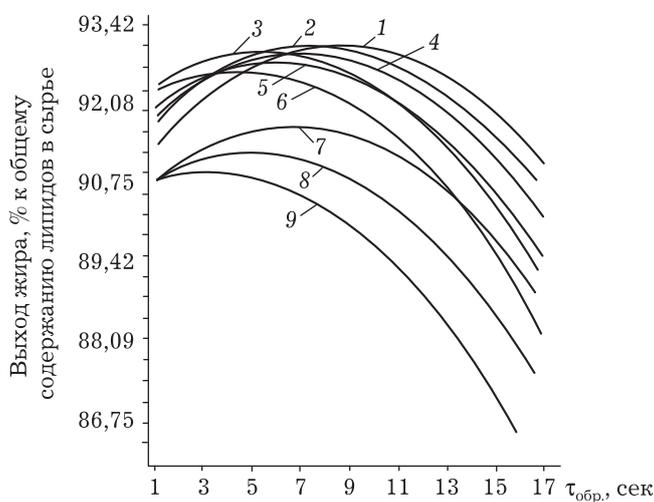


Рис. 3. Зависимость выхода жира из ММР от продолжительности электрообработки при различных значениях $\tau_{вар.}$, $T_{вар.}$ ($E_{обр.} = 22,47$ В/см):

1 — $T_{вар.} = 67,5$ °С, $\tau_{вар.} = 7$ мин; 2 — $T_{вар.} = 67,5$ °С, $\tau_{вар.} = 10$ мин; 3 — $T_{вар.} = 67,5$ °С, $\tau_{вар.} = 13$ мин;
 4 — $T_{вар.} = 75,0$ °С, $\tau_{вар.} = 7$ мин; 5 — $T_{вар.} = 75,0$ °С, $\tau_{вар.} = 10$ мин; 6 — $T_{вар.} = 75,0$ °С, $\tau_{вар.} = 13$ мин;
 7 — $T_{вар.} = 82,5$ °С, $\tau_{вар.} = 7$ мин; 8 — $T_{вар.} = 82,5$ °С, $\tau_{вар.} = 10$ мин; 9 — $T_{вар.} = 82,5$ °С, $\tau_{вар.} = 13$ мин

На основании исследований установлено, что максимальный выход жира из измельченных и обработанных электроплазмоллизом ММР достигается при следующем режиме электрообработки: напряженность электрического поля — 11,0–21,9 В/см, продолжительность обработки — 9–16 с.

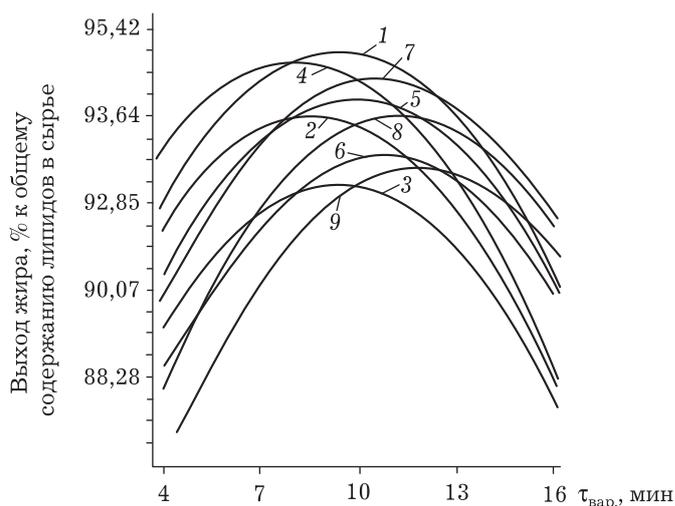


Рис. 4. Зависимость выхода жира из ММР от продолжительности варки при различных значениях $E_{обр}$, $\tau_{обр}$ ($T_{вар} = 67,5 \text{ }^\circ\text{C}$):

1 – $E_{обр} = 10,87 \text{ В/см}$, $\tau_{обр} = 5 \text{ с}$; 2 – $E_{обр} = 10,87 \text{ В/см}$, $\tau_{обр} = 9 \text{ с}$; 3 – $E_{обр} = 10,87 \text{ В/см}$, $\tau_{обр} = 13 \text{ с}$;
 4 – $E_{обр} = 16,67 \text{ В/см}$, $\tau_{обр} = 5 \text{ с}$; 5 – $E_{обр} = 16,87 \text{ В/см}$, $\tau_{обр} = 9 \text{ с}$; 6 – $E_{обр} = 16,67 \text{ В/см}$, $\tau_{обр} = 13 \text{ с}$;
 7 – $E_{обр} = 22,47 \text{ В/см}$, $\tau_{обр} = 5 \text{ с}$; 8 – $E_{обр} = 22,47 \text{ В/см}$, $\tau_{обр} = 9 \text{ с}$; 9 – $E_{обр} = 22,47 \text{ В/см}$, $\tau_{обр} = 13 \text{ с}$

Использование процесса электроплазмолиза при производстве кормовой муки из мелких жирных рыб позволяет увеличить выход жира из разваренной массы до 92,0–95,4% общего содержания липидов в сырье по сравнению с выходом жира (75,0%) при традиционной технологии и увеличить содержание белковых веществ в муке до 74 %, а следовательно, получить кормовую муку, соответствующую требованиям ГОСТа.

Установлено, что использование процесса электрообработки измельченного сырья перед его развариванием позволяет последующий процесс тепловой обработки вести при пониженных температурах ($T_{вар} = 67,5\text{--}75,0 \text{ }^\circ\text{C}$) и сокращенной продолжительности разваривания ($\tau_{вар} = 7\text{--}10 \text{ мин}$) по сравнению с режимом варки при традиционном прессово-сушильном способе получения кормовой муки ($T_{вар} = 85\text{--}95 \text{ }^\circ\text{C}$ и $\tau_{вар} = 15\text{--}20 \text{ мин}$) [Боева, 2002].

Таблица 1. Сравнительные параметры процесса варки при производстве кормовой муки традиционным и предлагаемым способами

Способ получения кормовой муки	Температура варки, $^\circ\text{C}$	Продолжительность варки, мин	Выход жира, % общего содержания липидов в сырье
Традиционный прессово-сушильный способ	85–95	15–20	75,0
Предлагаемая технология с использованием электроплазмолиза	67,5–75,0	7–10	92,0–95,4

Для характеристики кормовой ценности муки, полученной по традиционной технологии, и муки, полученной по технологии с применением электроплазмолиза, был исследован аминокислотный состав белковых веществ муки (табл. 2).

Анализ аминокислотного состава белков показал, что в муке, выработанной по технологии с использованием электрообработки при оптимальном режиме, сумма незаменимых аминокислот на 6 % выше, чем в муке, полученной по традиционной технологии.

Изучено влияние процессов электроплазмолиза и термообработки на качественные показатели и состав жирных кислот липидов, выделяемых при производстве кормовой муки из подпрессовых бульонов. Выявлено, что жир, полученный электро и термообработкой, характеризуется лучшим качеством и повышенным

Таблица 2. Аминокислотный состав образцов муки, полученных из электроны Карлсберга традиционным способом и с применением электроплазмолиза, % к белку

Кислота	Сырье	Содержание аминокислот в муке, полученной	
		традиционным способом	с применением электроплазмолиза
Аспарагин	10,17	10,41	10,63
Треонин	4,58	4,80	5,65
Серин	3,86	4,43	3,72
Глутамин	17,33	17,69	16,10
Глицин	6,65	5,14	5,27
Аланин	7,98	6,82	7,26
Цистиин	0,92	0,93	0,97
Валин	5,42	4,19	6,11
Метионин	3,39	3,16	3,32
Изолейцин	4,67	4,09	5,15
Лейцин	8,34	8,78	8,77
Тирозин	3,35	3,85	4,79
Лизин	7,24	6,63	7,52
Фенилаланин	1,42	1,22	1,35
Гистидин	1,58	2,04	1,99
Аргинин	5,22	6,11	5,16
Пролин	4,76	2,58	2,07
Сумма незаменимых	43,03	41,55	47,44
Сумма заменимых	56,97	58,44	53,06

Таблица 3. Состав основных жирных кислот в жирах, выделенных из измельченной рыбной массы различными способами, % к сумме кислот

Кислота	Способ выделения липидов		
	термическая обработка	электрообработка	сочетание электро- и термообработки
14:0	4,61	4,20	4,34–4,41
16:0	18,70	15,60	16,29–16,91
16:1 ω 7	6,64	6,70	7,45–7,64
18:0	5,98	4,30	4,38–4,52
18:1 ω 9	25,99	20,81	17,24–19,01
18:3 3	1,29	1,90	1,67–1,81
20:1 ω 9	3,11	5,14	4,34–4,56
20:5 ω 3	8,89	12,50	10,97–11,30
21:5 ω 3	0,40	0,40	0,30–0,40
22:1 ω 9	3,09	7,61	6,20–6,20
22:5 ω 3	1,66	2,10	1,64–1,82
22:6 ω 3	8,29	11,17	9,56–10,31
20:5 ω 3+22:6 ω 3	17,28	23,20	20,53–21,60
21:5 ω 3+22:5 ω 3	2,06	2,50	2,04–2,13
Насыщенные	31,70	25,26	27,63–28,23
Мононенасыщенные	39,55	41,12	37,03–39,28
Полиненасыщенные	24,98	31,23	29,96–30,76

суммарным содержанием полиненасыщенных биологически активных кислот $\omega 3$ и $\omega 6$ на 4,5–5,0% от суммы кислот (табл. 3) в сравнении с жиром, выделенным термообработкой. С учетом проведенных исследований разработана технология “Гидробинола” – лечебно-профилактического продукта пищевого назначения – из жира, выделенного с использованием электроплазмолиза и термообработки [Боева, 1998; Боева, 2001].

Таким образом, использование процесса электроплазмолиза при определенных оптимальных параметрах способствует повышению выхода жира до 95% от исходного содержания в сырье, интенсифицирует процесс варки, снижая его продолжительность на 50% и температуру тепловой обработки сырья на 25% по сравнению с режимом варки при традиционном прессово-сушильном способе производства кормовой муки, что способствует:

- получению муки с высоким содержанием белка (70–57%) и суммой незаменимых аминокислот до 47,4 % к белку;
- улучшению качественных показателей выделяемых жиров и повышению содержания $\omega 3$ -жирных кислот на 5% в сравнении с их количеством в жирах, получаемых при термообработке;
- повышению производительности рыбомучных установок;
- снижению энергозатрат при производстве кормовой муки.

В условиях развивающегося товарного рыбоводства на зарубежном и отечественном рынках повышаются требования к качеству и составу белковых веществ кормовой рыбной муки. Эти требования обусловлены особенностями пищеварительного тракта молодого организма, недостаточно адаптированного к такому корму, как кормовая рыбная мука, выработанная традиционным прессово-сушильным способом.

Для решения этой проблемы во ВНИРО была разработана технология кормовой муки с заданными функциональными свойствами, предусматривающая частичный 20–25%-ный ферментативный гидролиз белковых веществ жома, позволяющая: во-первых, увеличить содержание полипептидов до 70% от небелкового азота и свободных аминокислот до 30%, во-вторых, использовать подпрессовые бульоны для приготовления ферментативных растворов, что способствует увеличению содержания белка в кормовой муке.

Полученная мука характеризовалась высоким содержанием белковых веществ – до 80% от общего состава, повышенной переваримостью белковых веществ пепсином – до 95% за счет оптимального содержания полипептидов и свободных аминокислот, а также и повышенным содержанием лизина – до 4,5% от общего содержания кислот в белке.

По-прежнему острым остается вопрос использования подпрессовых бульонов, образующихся при получении кормовой муки.

Одним из способов, позволяющих утилизировать подпрессовые бульоны с затратами меньшими, чем при традиционной технологии, является ультрафильтрация, позволяющая без фазовых превращений сконцентрировать белковые вещества подпрессовых бульонов и сохранить питательную и биологическую ценность исходного продукта.

Ранее во ВНИРО была разработана технология концентрирования рыбных и крилевых подпрессовых бульонов ультрафильтрацией на мембранных установках плоскостороннего типа с применением ацетилцеллюлозных мембран [Боева, 1984; Боева, Мрочков, 1998].

Однако использование мембран данного типа имело свои недостатки: усадка мембран, возникающая из-за их мягкой структуры под действием давления и высоких температур, образование белково-липидного слоя на их поверхности, что значительно сокращало время эффективной работы аппарата.

В настоящее время в связи с дальнейшим развитием науки и техники стало возможным развитие мембранной технологии путем применения металлокерамических мембран, основой которых служит титан. Мембраны данного типа имеют ряд преимуществ, делающих их использование более целесообразным с техноло-

гической точки зрения. Материалы, из которых состоят мембраны, позволяют применять рабочие растворы с рН от 3 до 12; они устойчивы к воздействию высоких температур (максимальная 400 °С), благодаря чему можно направлять на обработку бульон сразу после его отделения от жома, обеспечивая тем самым непрерывность технологического процесса и повышая эффективность использования оборудования.

На данном этапе исследований установлена возможность концентрирования подпрессовых бульонов с использованием техники на металлокерамических мембранах с диаметром пор 0,05 мкм, разработаны исходные требования, техническое задание и конструкторская документация на ультрафильтрационную установку для концентрирования водно-белково-липидных растворов [Münch, 1988].

Использование концентрированных подпрессовых бульонов позволит увеличить выход кормовой муки на 3–4%, увеличить ее кормовую ценность за счет высокоценных азотистых веществ, а следовательно, повысить эффективность использования рыбного сырья, с одной стороны, и решить проблему сохранения экологической чистоты окружающей природы, в частности, акватории Мирового океана, – с другой.

Одним из узких мест организации производства кормовой рыбной муки является отсутствие отечественного рыбомучного оборудования. Монополистом в этом вопросе является Нежинский механический завод (Украина), выпускающий оборудование, разработанное в 30-х годах прошлого века.

В связи с этим во ВНИРО были проведены работы по созданию тепловых аппаратов нового поколения для рыбомучного производства, в частности, варильника, обеспечивающего щадящие температурные режимы при варке рыбного сырья, и конвективной вибрационной сушилки с низкотемпературными режимами сушки.

Проведены успешные испытания опытных образцов оборудования. Полученная на них кормовая рыбная мука характеризуется лучшими качественными показателями при сокращении продолжительности и снижении температурных режимов варки и сушки рыбного сырья. Данные работы должны быть продолжены в направлении создания универсальной линии по производству кормовой рыбной муки.

Таким образом, анализ состояния сырьевых запасов, разработанных технологий и создаваемой техники показал, что для увеличения производства кормовой рыбной муки и развития рынка ее сбыта **необходимо**:

- разработать межотраслевую Программу “Об организации производства и крупномасштабных поставок кормовой рыбной муки, кормовой продукции, биологически активных добавок из гидробионтов с целью обеспечения полноценными кормами предприятий птицеводства, животноводства, товарного рыбоводства, пушного звероводства”;
- предусмотреть выделение приоритетных промышленных квот рыболовным организациям, обеспечивающим комплексную безотходную переработку водных биоресурсов и поставку кормовой продукции на внутренний рынок;
- организовать проектирование, строительство и покупку специализированных судов и оборудования, способных обеспечить высокую рентабельность производства пищевой и кормовой рыбной продукции на основе современных отечественных технологий.

Литература

- Боева Н.П.** 1984. Получение концентрата из крилевых подпрессовых бульонов ультрафильтрацией // Рыбное хозяйство.– № 6.– С. 68–71.
- Боева Н.П.** 2002. Технология кормовой муки из мелких рыб повышенной жирности // Рыбное хозяйство.– № 3.– С. 53–55.
- Боева Н.П., Бредихина О.В., Шкода Е.И., Бочкарев А.И.** 2004. Концентрирование рыбных подпрессовых бульонов на металлокерамических мембранах способом ультрафильтрации // Известия КГТУ.– № 5.
- Боева Н.П., Макарова А.М., Сидоров Н.Н.** 1998. Лечебно-профилактические продукты с использованием БАВ из гидробионтов // Тезисы докладов международного симпозиума “Техника и технология выращивания, добычи и обработки рыбы и морепродуктов”.– С.-Пб.– С. 33–36.
- Боева П.Н., Мрочков К.А.** 1998. Разработка технологии концентрирования подпрессовых крилевых бульонов способом ультрафильтрации // Технология криля: Сборник научных трудов.– М.: ВНИРО.– С. 26–41.
- Боева Н.П., Сидоров Н.Н., Макарова А.М., Белоцерковец В.М.** 2001. Биологически активные добавки к пище из рыбных жиров // Тезисы докладов первого симпозиума “Биологически активные добавки и продукты для оздоровления людей в условиях мегаполиса”.– М.– С. 52–53.
- Дубровская Т.А.** 2000. Современное состояние производства кормовой продукции из гидробионтов // Информационный пакет “Обработка рыбы и морепродуктов” III (1).– М.: ВНИЭРХ.
- Ржавская Ф.М. и др.** 1988. Влияние предварительной электрообработки на выход жира из светящегося анчоуса / Ржавская Ф.М., Болога М.К., Берзой С.Е., Балова О.А. // Экспресс-информация. Сер. Обработка рыбы и рыбопродуктов.– М.: ЦНИИТЭИРХ.– Вып. 6.
- Ржавская Ф.М. и др.** 1989. Использование электроплазмолы при производстве кормовой рыбной муки / Ржавская Ф.М., Балова О.А., Берзой С.Е. // Рыбное хозяйство.– № 11.– С. 90–93.
- Mitch E.W.** 1988. The ELCRACK-process as a new possibility of making products of a high nutritive value from fish, meat and fat, as well as from their processing wasters // Acta alim. polonica.– V. XIV.– № 1.– P. 87–96.

УДК 664.957

*Н.П. Боева, В.А. Терентьев, Е.В. Сергиенко***РАЗРАБОТКА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕХНОЛОГИИ
ПРОИЗВОДСТВА РЫБНОЙ КОРМОВОЙ МУКИ**

Кормовая рыбная мука занимает на мировом рынке важное место среди различных кормовых продуктов благодаря высокому содержанию белка, микро- и макроэлементов, витаминов, а также всех незаменимых аминокислот, что делает ее более ценной по сравнению с мясо-костной и соевой мукой. Отличительной особенностью рыбной кормовой муки является наличие в ее липидах биологически активных полиненасыщенных жирных кислот $\omega 3$, $\omega 6$, регулирующих содержание холестерина в живом организме [Ржавская, 1976].

При производстве кормовой рыбной муки традиционными способами за счет высоких температур обработки сырья происходит глубокая денатурация белка, уменьшается доступность аминокислот в белке, тем самым снижаются переваримость муки и ее биологическая ценность. Одновременно снижается качество липидов рыбной муки в результате ускорения процессов гидролиза и окисления. В то же время зарубежный и отечественный рынки ужесточают требования, предъявляемые к качеству и биологической ценности кормовой рыбной муки, поэтому совершенствование технологии рыбомучного производства направлено на снижение температуры и продолжительности обработки рыбного сырья [Исаев, 1985].

В технологии рыбной кормовой муки основными тепловыми операциями являются варка и сушка рыбной массы.

Варка рыбного сырья прессово-сушильным способом связана с длительностью пребывания рыбной массы в варильнике и значительным расходом энергии при прогреве рыбной массы [Боева, 2002].

Для совершенствования процесса варки рыбного сырья нами было предложено использовать вертикальный теплообменник ТСВ-036, обеспечивающий варку глущим паром в тонком слое (до 1 см). Аппарат представляет собой цилиндрическую емкость, снабженную паровой рубашкой. Внутри аппарата расположен вращающийся вал с установленными на нем скребками, постоянно счищающими рыбную массу с внутренней стенки варильника, за счет чего достигается определенное увеличение скорости прогрева сырья (рис. 1) [Боева и др., 2003а].

В вертикальном варильнике нагрев рыбной массы от 0 до 77 °С длился 3 мин, в то время как в варильниках обычного типа – 8–10 мин. Разваренная масса, полученная в экспериментальном аппарате, характеризуется лучшим отделением влаги при прессовании или центрифугировании и меньшим содержанием остаточного жира в жоме по сравнению с массой из традиционного аппарата [Боева и др., 2003а,б].

Следующей операцией, в значительной мере определяющей качество и биологическую ценность рыбной кормовой муки, является сушка. Поэтому при разра-

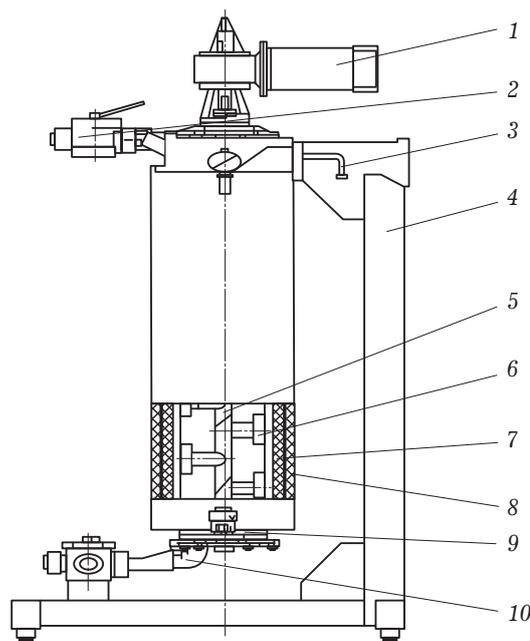


Рис. 1. Схема вертикального варильника для низкотемпературной варки рыбного сыря:
 1 – привод; 2 – патрубок для выхода готового продукта; 3 – подача пара; 4 – рама;
 5 – вращающийся вал; 6 – скребок; 7 – рубашка; 8 – корпус; 9 – конденсатоотвод;
 10 – патрубок для подачи сыря

ботке низкотемпературной технологии рыбной кормовой муки особое внимание уделяется усовершенствованию именно этого процесса. При использовании традиционного оборудования сушка длится более 2,5 ч при высоких температурах (90–100 °С), что снижает качество белковых веществ рыбной кормовой муки. В связи с этим получаемый продукт не отвечает требованиям, предъявляемым потребителями к качеству муки по таким показателям, как переваримость, качество белков и липидов [Исаев В.А., 1985].

Для сушки жомы было предложено вместо традиционной барабанной использовать новую вибрационно-конвективную сушилку, позволяющую создать эффект виброкипения за счет вибрации опорных частей аппарата. При этом высушиваемый продукт находится в постоянном движении, поэтому сокращается время обработки жомы до 35–45 мин, а также появляется возможность снизить температуру сушки до 70–75 °С. В процессе сушки в качестве теплоносителя применяют воздух, нагреваемый до нужной температуры в калорифере. Отработанный воздух, очищенный через циклон, отводится в окружающую среду (рис. 2) [Боева и др., 2003б].

Конструирование и изготовление опытных образцов новых аппаратов – варильника и сушилки были выполнены фирмой ООО «Консит-А» по исходным требованиям, разработанным ВНИРО. Опытный образец сушилки был установлен в Иван-городе в фирме «Гипрорыбфлот-Экос». Это оборудование может служить определенной основой для создания новой рыбомучной установки, предназначенной для получения рыбной муки повышенной биологической и кормовой ценности.

Для подтверждения результатов был проведен эксперимент по сушке жомы традиционным способом прямой сушки и сушки на вибрационно-конвективной сушилке. Сырьем для проведения эксперимента служили замороженная килька балтийская и отходы от переработки горбуши. Размороженное сырье закладывали в волчок, где оно измельчалось до кусков размером 0,5 см. Далее измельченное сырье с помощью шнекового насоса подавалось в варильник. Продолжительность варки рыбной массы при температуре 65–80 °С составляла 3–4 мин, что значительно меньше, чем в традиционных варильных установках (8–10 мин). Далее из разваренной массы удаляли воду и жир прессованием (вручную), а полу-

ченный жом сушили способом прямой сушки, а также предложенным вибрационно-конвективным способом [Боева и др., 2003б].

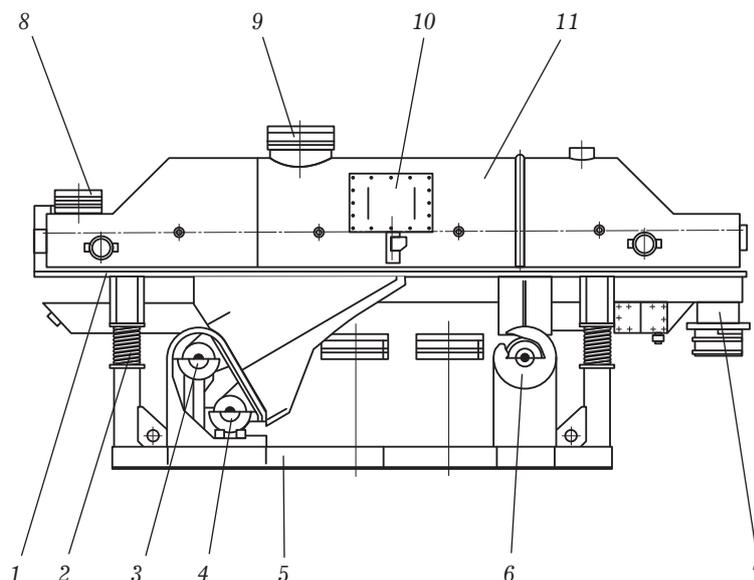


Рис. 2. Схема вибрационно-конвективной сушилки типа СВК:

- 1 – перфорированное полотно; 2 – рабочий орган; 3 – калорифер; 4 – вентилятор; 5 – рама;
6 – двигатель; 7 – патрубок для выхода готового продукта; 8 – патрубок для подачи жома;
9 – патрубок для выхода отработанного воздуха; 10 – смотровой люк; 11 – кожух сушилки

Исследовали общий химический состав образцов жома и муки, а также фракционный состав азотистых веществ. Общий химический состав образцов жома и муки определяли в соответствии с ГОСТ 7636-85 “Рыба, морские млекопитающие, морские беспозвоночные и продукты их переработки. Методы анализа”. Содержание влаги определяли, высушивая исследуемые образцы в сушильном шкафу при температуре 105 °С, содержание жира – экстракцией образцов муки растворителем на аппарате Сокслетта. Процентное содержание минеральных веществ определялось после сжигания исследуемых образцов в муфельной печи при температуре 450 °С. Используя растворы трихлоруксусной и фосфорномолибденовой кислот, проводили осаждение белков и свободных аминокислот в исследуемых образцах. После этого навеску жидкой фракции, отделенной фильтрованием, подвергали дигидрированию на системе Kjeltex, затем полученные образцы анализировали на содержание азота при помощи автоматического анализатора Kjeltex-1030.

Одновременно исследовали состав и качество липидов рыбной кормовой муки, в частности, определяли кислотное, перекисное числа и содержание оксикислот. Перекисное число определяли титрованием 0,01N раствором бисульфита натрия, а кислотное – титрованием 0,1N раствором гидроксида натрия в присутствии фенолфталеина. Содержание оксикислот определяли методом, основанным на нерастворимости оксикислот в петролейном эфире. Липиды из кормовой муки выделяли бинарным растворителем по методу Блайя-Дайера.

Анализ результатов технологических экспериментов по изучению влияния температуры варки на выход кормовой муки, бульона и жира, а также на общий химический состав муки, представленный в табл. 1 и 2, показал, что оптимальной для варки в данном теплообменнике является температура 75 °С, так как при этой температуре получается максимальный выход муки, а содержание белка в ней на 4–5% выше, чем в муке, полученной при температурах 65 и 80 °С.

Результаты сравнительных технологических экспериментов по сушке жома двумя способами (табл. 3, 4 и 5) показали, что кормовая мука, полученная на новом оборудовании, отличается пониженным содержанием жира – на 3–5% и повышенным содержанием белка – на 4–5% и более высокой переваримостью (96%

против 87%), что говорит о ее высокой пищевой ценности. Исследования фракционного состава азотистых веществ кормовой муки, полученной на новом оборудовании, показали, что он характеризуется большим содержанием белкового азота (на 8,6%) и полипептидного азота (на 3%), а, следовательно, обладает большей кормовой ценностью, чем мука, полученная на традиционном рыбомучном оборудовании. Показатели состава и качества липидов (перекисное, кислотное числа, содержание оксикислот) рыбной кормовой муки, полученной при помощи вибрационно-конвективной сушилки, в два раза ниже тех же показателей муки, полученной способом прямой сушки. Это свидетельствует о высоком качестве муки, полученной на новом оборудовании.

Таблица 1. Зависимость выхода рыбной кормовой муки, бульона, жира в бульоне от температуры варки рыбного сырья

Кол-во сырья, кг	Температура варки рыбного сырья, °С	Выход, кг/%		Выход кормовой муки из полученного жома, кг/% от сырья
		бульона	жира	
30	65	3,9/13	1,6/5,2	7,2/24,0
30	75	4,5/15	2,2/7,3	7,6/25,6
30	80	4,2/14	2,0/6,5	7,3/24,3

Таблица 2. Химический состав жома и муки в зависимости от температуры варки рыбного сырья

Температура варки, °С	Массовая доля в жоме, %			Массовая доля в кормовой муке, %		
	воды	жира	белка	воды	жира	белка
65	68,5	7,6	22,8	9,8	27,1	59,6
75	67,9	5,4	25,0	10,2	17,0	68,9
80	68,2	6,2	23,2	10,1	21,2	65,0

Таблица 3. Общий химический состав кормовой муки, высушенной разными способами

Образец	Вода	Жир	Белок	Зола	Переваримость
Мука, высушенная в аппарате прямой сушки	10,2	12,6	65,2	8,3	87,0
Мука, высушенная на макете вибрационно-конвективной сушилки	6,5	10,5	66,9	10,2	95,0
Мука, высушенная на опытном образце вибрационно-конвективной сушилки в Иван-городе	7,18	5,93	66,25	19,6	96,0

Таблица 4. Фракционный состав азотистых веществ в кормовой муке, высушенной разными способами

Образец	Содержание азота					
	Общий	Белковый	Водо-растворимый	Небелковый	Полипептидов	Свобод. аминокислот
Мука, высушенная в аппарате прямой сушкой	10,4	7,35/60,2	3,65/33,5	3,05/39,8	1,19/39,7	2,06/63,4
Мука, высушенная на макете вибрационно-конвективной сушилки	10,7	7,34/68,6	5,65/33,8	3,62/31,4	1,52/42,5	2,1/57,5

Примечание. Перед чертой – данные в мг/%; после черты – данные в % от общего и небелкового азота.

Таблица 5. Качество липидов кормовой муки в зависимости от способа сушки

Образец	Перекисное число, %	Кислотное число, мг КОН/г	Содержание оксикислот, %
Мука, высушенная в аппарате прямой сушки	1,58	58,7	9,64
Мука, высушенная на макете вибрационно-конвективной сушилки	0,86	32,0	5,60

На основании проведенных технологических экспериментов и аналитических исследований можно сделать вывод, что производство рыбной кормовой муки с использованием нового оборудования: вертикального варильника и конвективной вибрационной сушилки, позволяет получить высококачественный продукт с высокой биологической и кормовой ценностью за счет значительного снижения температуры и продолжительности процесса варки и сушки.

Литература

- Боева Н.П.** 2002. Технология кормовой рыбной муки из мелких рыб повышенной жирности // Рыбное хозяйство.—№ 3. С. 41.
- Боева Н.П., Балова О.А., Бредихина О.В. и др.** 1997. Сушка белково-липидного концентрата на расплывательных сушилках // Технология рыбных продуктов: Сборник научных трудов.— М.: ВНИРО.— С. 175–182.
- Боева Н.П., Терентьев В.А., Сергиенко В.А.** 2003а. Совершенствование технологии производства кормовой рыбной муки // Материалы IV Международной научно-практической конференции “Производство рыбных продуктов: проблемы, новые технологии, качество”.— Калининград.— С. 195–198.
- Боева Н.П., Терентьев В.А., Сергиенко Е.В.** 2003б. Совершенствование технологии производства кормовой рыбной муки с использованием нового оборудования // Тезисы докладов научно-практической конференции “Водные биоресурсы России: решение проблем их изучения и рационального использования”.— М.: ВНИРО. — С. 163–164
- Исаев В.А.** 1985. Кормовая рыбная мука.— М.: Агропромиздат.— 189 с.
- Ржавская Ф.М.** 1976. Жиры рыб и морских млекопитающих.— М.: Пищевая промышленность.— 470 с.
- Романов А.А.** 1975. Справочник по рыбомучным установкам и оборудованию. — М.: Пищевая промышленность.— 170 с.

УДК 664.959.9

*Н.П. Боева, О.В. Бредихина, А.И. Бочкарев, Е.И. Шкода***ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ
РЫБНЫХ ПОДПРЕССОВЫХ БУЛЬОНОВ
СПОСОБОМ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ
НА МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАНАХ****Введение**

Существующая технология утилизации рыбных подпрессовых бульонов предусматривает либо их частичную переработку методом флотации (при этом получается технический жир, а обезжиренный бульон сливается), либо поэтапную переработку с применением центрифугирования, сепарирования и последующего упаривания обезжиренного бульона на выпарных установках. Полученный таким образом концентрат может добавляться в муку перед сушкой, что позволяет увеличить ее выход на 3–4%. Также известна технология кормового концентрата “Суберкон”, используемого отдельно в качестве самостоятельной кормовой добавки и получаемого упариванием рыбного подпрессового бульона [Киреев и др., 1985].

Рыбные подпрессовые бульоны, образующиеся в качестве побочного продукта при производстве рыбной кормовой муки, содержат значительное количество азотистых веществ (до 8 %). В подпрессовых бульонах количество небелкового азота составляет от 46 до 87% от общего азота, в том числе азота аминокислот — от 19 до 42 % (в зависимости от вида сырья). Исследованиями показано, что подпрессовые бульоны содержат все незаменимые аминокислоты, в том числе лизин, а также витамины группы В, что позволяет считать их важным объектом с точки зрения кормовой и биологической ценности [Калантарова, Рогова, 1960; Боева, 1997]. В связи с этим создание способа переработки подпрессовых бульонов позволит, во-первых, снизить количество отходов, выбрасываемых ежегодно в окружающую среду, повысив эффективность использования рыбного сырья, и, во-вторых, решить проблему экологического загрязнения окружающей среды.

Одним из способов, позволяющих утилизировать подпрессовые бульоны с затратами, меньшими, чем в традиционной технологии, могут служить мембранные технологии — отделение дисперсной среды подпрессового бульона от водной фазы при помощи мембраны, обладающей избирательной селективностью. С начала 60-х годов мембранные технологии нашли широкое применение в пищевой промышленности. Они используются для опреснения воды, осветления соков и вин, в молочной промышленности для отделения сыворотки, при производстве пива ее применяют в качестве холодной стерилизации с сохранением ценной микрофлоры.

К достоинствам мембранного разделения следует отнести в первую очередь относительно невысокие энергетические затраты. Энергия расходуется на создание давления исходной жидкости, ее перемешивание в аппарате и прохождение исходного раствора через поры мембраны. Суммарные энергетические затраты, например, при опреснении воды способом обратного осмоса в 10–15 раз меньше, чем при дистилляции. Вторым немаловажным преимуществом является отсутствие фазовых превращений исходного и конечных продуктов, являющихся неизбежными при высоких температурах. В случае обработки пищевых сред, имеющих в своем составе белковые и биологически активные вещества, каковыми и являются рыбные подпрессовые бульоны, второй фактор имеет очень важное значение, так как низкие температурные режимы позволяют более полно сохранить питательную и биологическую ценность продукта в процессе обработки [Дытнерский, 1986].

Во ВНИРО была разработана технология с применением ультрафильтрации для концентрирования крилевых и рыбных подпрессовых бульонов. Исследовательские работы проводились на ультрафильтрационной установке плоскорамного типа, при выборе конструкции исходили из следующих соображений. Во-первых, данный тип установки позволяет наиболее эффективно использовать фильтрующую поверхность элементов: возможна обработка большего количества исходной жидкости, чем при использовании аппарата любого другого типа. Во-вторых, производственные площади, необходимые для размещения этой установки, сравнительно малы, что также является немаловажным. При работе подпрессовый бульон подавался в аппарат, фильтрация шла параллельно на нескольких мембранах, собранных в пакет. В качестве фильтрующих элементов использовались ацетилцеллюлозные мембраны УАМ и УПМ, которые были доступными по цене и выпускались промышленностью. Содержание плотных веществ в белково-липидном концентрате составляло 35–38%, содержание азотистых веществ – 16–20%. Исследования аминокислотного состава показали, что концентрат являлся полноценным кормовым продуктом [Боева и др., 1997].

Однако использование мембран данного типа имело и свои недостатки: происходила усадка мембран из-за их мягкой структуры под действием давления, и образовывался белково-липидный слой на их поверхности, что значительно сокращало время эффективной работы аппарата. Для удаления образовавшегося осадка с поверхности мембраны был разработан способ санитарной обработки мембранного аппарата. Для предотвращения разрушения мембран под действием температуры подпрессовый бульон, направляемый на обработку, необходимо было охлаждать до температуры 50 °С. Результаты проведенных исследований подтверждены патентом, разработаны ТИ и ТУ на получение белково-липидного концентрата способом ультрафильтрации. Разработанная технология была опробована в производственных условиях на Мурманском и Клайпедском рыбокомбинатах и в жиромучном отделении рыбокомплеса “Меридиан” в Москве.

В связи с совершенствованием технологии изготовления мембран стало возможным применение металлокерамических мембран нового поколения, основой которых служит титан. Такие мембраны имеют ряд преимуществ, поэтому их использование более целесообразно с технологической точки зрения. Материалы, из которых состоят мембраны, делают возможным их применение в диапазоне рН рабочих растворов от 3 до 12. Они устойчивы к воздействию высоких температур (максимальная 400 °С), что позволяет направлять на обработку бульон сразу после его отделения от жома, обеспечивая тем самым непрерывность переработки разделяемой среды (бульона температурой 80–90 °С) и повышая эффективность процесса в целом. Технология изготовления мембран позволяет добиться однородной структуры селективного слоя, и следовательно, можно подбирать технологические параметры процесса с высокой степенью точности.

Материалы и методы

В наших экспериментах объектами исследования служили подпрессовые бульоны, полученные при прессовании проваренной рыбной массы. Сырьем для их получения служили килька каспийская, мерланг черноморский, а также отходы после разделки кеты.

Эксперименты проводили на мембранной установке с использованием дисковой металлокерамической мембраны, включающей в себя емкость для исходного раствора, ультрафильтрационную ячейку плоскорамного типа, штуцера для подачи исходного раствора, слива концентрата и фильтрата, а также соединительные патрубки. Давление создавалось воздухом при помощи компрессора. В качестве измерительного прибора использовался манометр, вмонтированный в ультрафильтрационную ячейку. Для интенсификации процесса разделения применялась турбулизация надмембранного слоя, создаваемая вращением мешалки, расположенной в надмембранном пространстве и приводящейся в движение с помощью электродвигателя. При работе использовались металлокерамические мембраны Trumen™ с диаметрами пор 0,4; 0,2; 0,1 и 0,05 мкм.

Порядок проведения экспериментов был следующим. Подпрессовый бульон заливался в емкость для исходного раствора и под давлением 0,15–0,17 МПа подавался в ультрафильтрационную ячейку. При взаимодействии с мембраной происходило разделение исходной жидкости на концентрат и фильтрат. В процессе концентрирования проводился их периодический отбор для дальнейших исследований.

Эффективность процесса концентрирования оценивали по следующим параметрам: селективности мембран по сухим веществам %, по общему и небелковому азоту %; по проницаемости мембран G , л/(м²·ч).

Для определения величины падения проницаемости мембран за время их эффективной работы проводились контрольные замеры по воде до и после пропускания бульона. С целью определения характера изменения проницаемости мембран через одинаковые промежутки времени измеряли объемы полученного фильтрата.

Для определения качественного состояния фракций концентраты и фильтраты анализировали по общему химическому составу и фракционному составу азотистых веществ. Затем результаты сравнивали с данными анализа подпрессовых бульонов. При этом использовали стандартные и общепринятые в рыбной промышленности методики. Общий химический состав бульонов, концентратов и фильтратов определяли в соответствии с ГОСТ 7636-85 “Рыба, морские млекопитающие, морские беспозвоночные и продукты их переработки. Методы анализа”. Содержание влаги определяли высушиванием исследуемых образцов в сушильном шкафу при температуре 105 °С, содержание жира – экстракцией бульонов растворителем с последующим выделением жировой фракции и определением ее массы после упаривания. Процентное содержание минеральных веществ определяли после сжигания исследуемых образцов в муфельной печи при температуре 450 °С. Используя растворы трихлоруксусной и фосфорно-молибденовой кислот, проводили осаждение белков и свободных аминокислот в исследуемых образцах. После этого навеску жидкой фракции, отделенной фильтрованием, дигерировали на системе Kjeltex, затем полученные образцы анализировали на содержание азота при помощи автоматического анализатора Kjeltex-1030.

Результаты и их обсуждение

Полученные в результате технологического эксперимента продукты (концентраты и фильтраты) можно охарактеризовать следующим образом. Концентраты представляют собой жидкости с характерным рыбным запахом, которые по своей консистенции более насыщены плотными веществами, чем подпрессовые бульоны, имеют несколько более светлый оттенок; фильтраты – прозрачные жидкости с желтоватым оттенком, без признаков содержания взвешенных нерастворимых частиц, также имеющие характерный рыбный запах.

Результаты экспериментов по изучению изменения проницаемости мембран с различными диаметрами пор по фильтрату, представленные на рис. 1, свидетельствуют о том, что использование мембраны с диаметром пор 0,05 мкм для концентрирования рыбных подпрессовых бульонов наиболее целесообразно, так как уменьшение ее проницаемости за три часа работы установки минимально и составляет 36,5% от первоначальной.

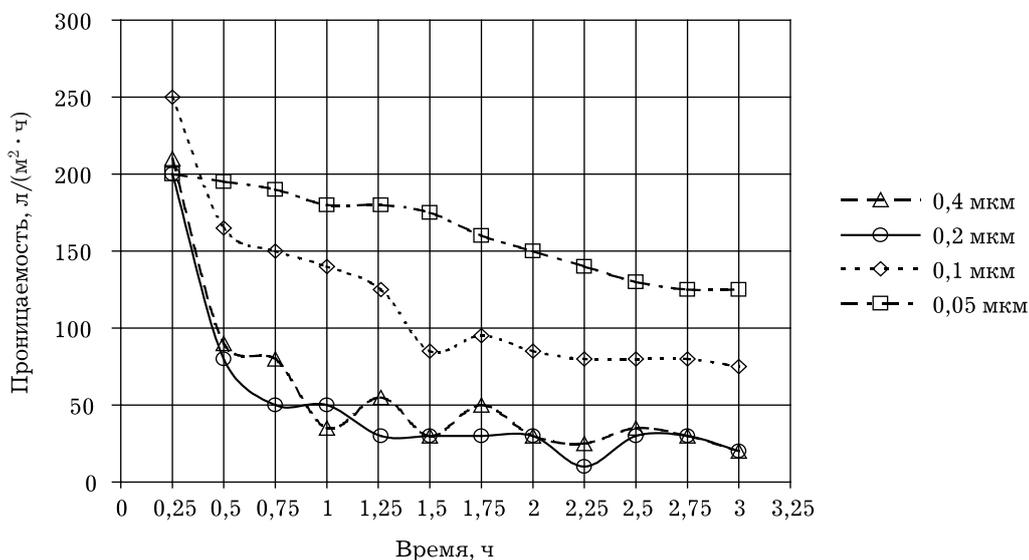


Рис. 1. Изменение проницаемости по фильтрату для мембран с различными диаметрами пор

Это, вероятно, является следствием того, что жировые частицы, содержащиеся в бульонах, имеют большие размеры, чем 0,05 мкм. По этой причине не происходит образования жировых отложений в каналах пор селективного слоя мембраны, что и приводит к увеличению времени эффективной работы мембран.

В результате проведенных работ также установлено, что селективность мембран по сухим веществам, общему и небелковому азоту различна и обратно пропорциональна диаметру их пор. На рис. 2 видно, что для мембраны с диаметром пор 0,4 мкм она соответственно равна 40,4; 28 и 37%, в то время как для мембраны с диаметром пор 0,05 мкм эти показатели значительно выше и составляют 62; 89 и 76%.

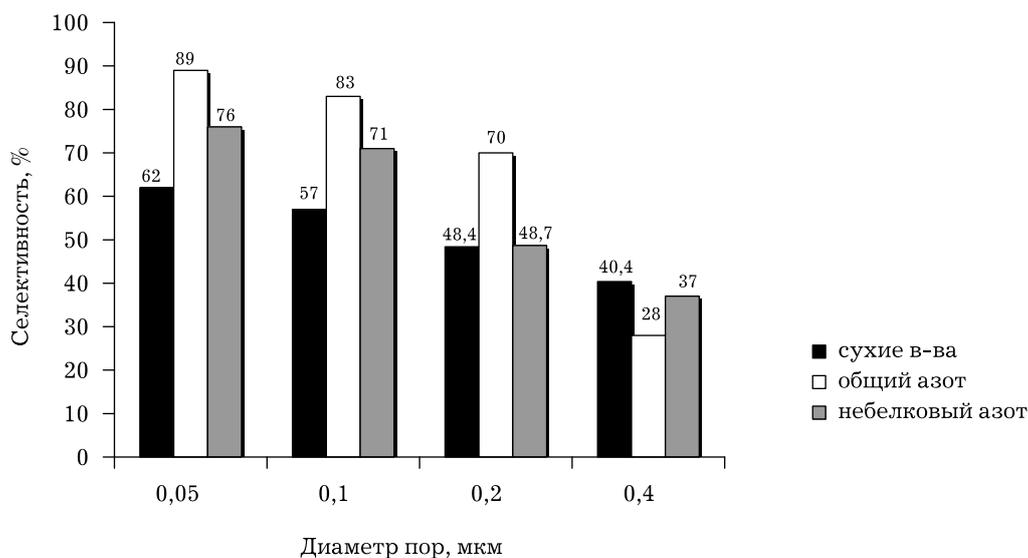


Рис. 2. Изменение селективности по сухим веществам, общему и небелковому азоту в зависимости от диаметра пор мембран

Основываясь на полученных данных по селективности и проницаемости, можно сделать вывод, что для концентрирования рыбных подпрессовых бульонов применение металлокерамической мембраны с диаметром пор 0,05 мкм наиболее целесообразно.

Результаты исследований общего химического состава и фракционного состава азотистых веществ концентратов и фильтратов, полученных из двух образцов подпрессовых бульонов из кильки (бульон 1) и отходов от разделки кеты (бульон 2), при работе на мембране с диаметром пор 0,05 мкм представлены соответственно в табл. 1 и 2.

Из полученных данных видно, что процентное содержание плотных веществ в концентратах больше, чем их содержание в подпрессовых бульонах в 1,47 раза; фильтраты содержат значительно меньшее количество плотных веществ: в фильтрате из кильки оно меньше в 3,3 раза, в фильтрате из рыбных отходов – в 2,9 раза по сравнению с их содержанием в исходных бульонах.

Содержание жира в концентратах также изменяется: в концентрате, первичным сырьем для которого служит килька, оно выше в 1,6 раза, во втором случае жирность продукта возрастает в 3,15 раза (также по сравнению с бульонами). Перехода жира в фильтраты не наблюдается, он полностью задерживается порами мембраны, что и является причиной увеличения содержания жира в концентратах. По этой причине, видимо, целесообразно предварительно обезжиривать бульоны, используя сепараторы, т. к. степень отделения жира от продукта в этом случае значительно выше, чем при отстаивании.

Таблица 1. Общий химический состав бульонов, концентратов и фильтратов, %

Образец	Влага	Плотные вещества	Жир	Азотистые вещества	Минеральные вещества
Бульон 1	85,61	14,39	3,70	11,31	0,38
Бульон 2	85,91	14,09	2,98	11,48	0,70
Фильтрат 1	95,65	4,35	Отсутствует	4,67	0,35
Фильтрат 2	95,09	4,91	Отсутствует	3,54	0,40
Концентрат 1	78,80	21,2	5,86	13,77	0,57
Концентрат 2	76,80	21,2	9,39	13,25	0,42

Таблица 2. Фракционный состав азотистых веществ исследованных образцов, мг/%

Образец	Общий азот	Белковый азот ¹	Небелковый азот ¹	Азот полипептидов ²	Азот аминокислот ²
Бульон 1	1,81/100	0,82/45,30	0,99/54,70	0,64/64,65	0,35/35,35
Бульон 2	1,83/100	0,80/43,72	1,03/56,28	0,62/60,19	0,41/39,81
Фильтрат 1	0,75/100	0,34/45,55	0,41/54,45	0,22/53,06	0,19/46,94
Фильтрат 2	0,57/100	0,25/43,82	0,32/56,18	0,16/50,00	0,16/50,00
Концентрат 1	2,20/100	1,07/48,47	1,13/51,53	0,74/65,25	0,39/34,75
Концентрат 2	1,80/100	0,85/47,37	0,95/52,63	0,57/60,00	0,38/40,00

Примечания: 1 – содержание азота (мг/%) / процентное содержание относительно общего азота; 2 – содержание азота (мг/%) / процентное содержание относительно небелкового азота.

Содержание белковых и небелковых азотистых веществ в концентратах практически одинаковое. Плотных веществ в концентратах содержится в 1,2 и 1,15 раза больше, чем в соответствующих рыбных бульонах. Плотные вещества фильтратов состоят главным образом из азотистых веществ, различия в их содержании находятся в пределах статистической ошибки. Анализ фракционного состава азотистых веществ фильтратов также показывает, что содержание белкового и небелкового азота приблизительно одинаково. Это позволяет утверждать

дать, что фильтрат имеет в своем составе достаточное количество ценных веществ (более 4%), которые пропускаются порами мембраны. Поэтому в настоящее время продолжается работа по подбору мембраны с меньшим диаметром пор, которая обладает большей селективностью по азоту, чем данная.

Выводы

На основании проведенных экспериментов и аналитических исследований показана возможность разделения и концентрирования рыбных подпрессовых бульонов способом ультрафильтрации с использованием металлокерамических мембран. В результате исследований рабочих характеристик металлокерамических мембран Trumen™ установлено, что для переработки объектов исследования наиболее целесообразно применять мембраны с диаметром пор 0,05 мкм. Отсутствие жира в полученных образцах фильтрата показывает, что в процессе разделения он полностью остается в концентратах. В то же время наличие в фильтратах ценных азотистых веществ обосновывает необходимость продолжения научных изысканий с целью более глубокой переработки подпрессовых бульонов.

Литература

Боева Н.П., Бредихина О.В., Василевский Б.С., Пермькова О.Н. 1986. Технология концентрирования рыбных подпрессовых бульонов с использованием мембранной техники // Технология рыбных продуктов: Сборник научных трудов. – М.: Изд-во ВНИРО.– С. 183.

Боева Н.П., Балова О.А., Бойков Ю.А., Бредихина О.В., Мухленов А.Г. 1997. Сушка белково-липидного концентрата рыбных подпрессовых бульонов на распылительных сушилках // Технология рыбных продуктов: Сборник научных трудов. – М.: Изд-во ВНИРО.– С. 175.

Дытнерский Ю.И. 1986. Баромембранные процессы.– М.: Химия.– 272 с.

Калантарова В.М., Рогова И.К. 1960. Использование прессовых бульонов в рыбной промышленности.– М.: Изд-во ВНИРО.– 29 с.

Киреев В. Е., Кузнецов А. П., Кушак Р. И. 1989. Утилизация подпрессового рыбного бульона и производство кормового белка.– Рига: Зинатне. 38 с.

УДК 664.959.5

Н.П. Боева, О.В. Бредихина, С.А. Бредихин, А.И. Бочкарев

**К ВОПРОСУ ОБ УТИЛИЗАЦИИ ВТОРИЧНЫХ
СЫРЬЕВЫХ РЕСУРСОВ РЫБНОЙ ОТРАСЛИ**

Приоритетным направлением сохранения и обеспечения устойчивого экономического развития рыбной отрасли является переработка вторичных сырьевых ресурсов [Сизенко и др., 1999].

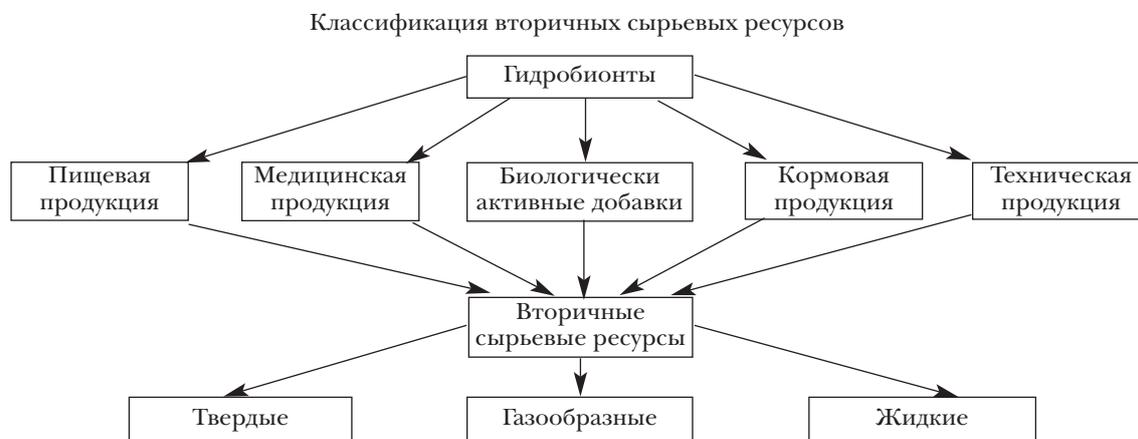
Актуальность вопроса комплексного использования сырья и вовлечения в переработку промышленных отходов обоснована рядом факторов, наиболее важным из которых является ухудшающаяся экологическая обстановка на фоне резкого снижения объемов выпуска пищевых и кормовых продуктов. Причинами этого являются, во-первых, физический износ существующего парка технических средств, и, во-вторых, недоиспользование технологий утилизации вторичного сырья. На настоящий момент их внедрение в производство сопряжено со значительными капиталовложениями, необходимыми для покупки оборудования, его последующей эксплуатации, использования дополнительных производственных площадей, что делает процесс переработки вторичных сырьевых ресурсов убыточным, в особенности для малых предприятий.

Однако в настоящее время особенно актуально внедрение новых технологий утилизации вторичных сырьевых ресурсов. При этом предпочтение следует отдавать тем из них, которые позволяют не просто задерживать всевозможные выбросы в окружающую среду, но и дополнительно получать продукты различного назначения.

Весь ассортимент продукции, вырабатываемой из гидробионтов, в зависимости от вида использования (потребления) можно классифицировать следующим образом:

Вид продукции	Назначение	Область применения
Пищевая	Для потребления в пищу человеком	Торговля, общественное питание
Медицинская	Для лечения и профилактики заболеваний	Медицина и ветеринария
Биологически активные добавки	Для восполнения дефицита жизненно важных биологически активных веществ	Пищевая промышленность, медицина, ветеринария, сельское хозяйство
Кормовая	Для использования в качестве кормов или кормовых добавок	Сельское хозяйство, рыбоводство
Техническая	Для производства рыбного клея, смазочных материалов	Пищевая промышленность, сельское хозяйство, радиоэлектроника, машиностроение

В зависимости от вида продукции ее назначение и область применения могут быть различными. На различных стадиях переработки исходного сырья образуются вторичные сырьевые ресурсы, различающиеся по своему агрегатному состоянию, которые, в свою очередь, можно рассматривать в качестве сырья для дальнейшей переработки. На рисунке представлена классификация вторичных сырьевых ресурсов, образующихся при переработке гидробионтов.



Существующие схемы утилизации твердых вторичных ресурсов рыбообрабатывающих предприятий предусматривают использование отходов от разделки рыбы на производство кормовых продуктов для сельского хозяйства и рыбоводства. Для их переработки применяется технологии получения кормовой муки на жиромучных установках, работающих в основном по прессово-сушильной схеме. В качестве побочного продукта получают технический жир и рыбные подпрессовые бульоны. Кроме того, из рыбных отходов получают кормовые фарши химического консервирования, гидролизаты и витаминные белково-кормовые пасты, характеризующиеся высокой степенью усвоения.

Отходы от производства пищевой продукции из нерыбных объектов промысла, к которым следует отнести двустворчатых моллюсков, ракообразных, иглокожих, содержат в большом количестве ценные минеральные вещества, а также белковые соединения, что характеризует их как ценное вторичное сырье для дальнейшей переработки. Продуктами, получаемыми из таких отходов, являются кормовые белково-минеральные концентраты, биологически активные добавки и преципитаты.

В газообразном состоянии вторичные сырьевые ресурсы образуются при дымовом копчении рыбы. Коптильный дым содержит органические соединения, которые могут быть использованы вторично. Для этого его подвергают сорбционной очистке, основанной на контактном взаимодействии чистой воды (в обычном или диспергированном состоянии) и коптильного дыма. При этом происходит насыщение воды дымовыми компонентами и образуется водный раствор, являющийся жидким коптильным препаратом [Бредихин и др., 2001].

Наиболее объемными являются вторичные сырьевые ресурсы, находящиеся в жидком состоянии. Современные технологии переработки гидробионтов связаны с потреблением значительных объемов воды. Например, основные технологические операции - размораживание сырья, мойка, посол, варка - предусматривают использование питьевой воды. Существующие способы очистки жидких стоков предусматривают сбор и очистку их на общих очистных сооружениях. Это приводит к неоправданным потерям вторичного сырья.

В настоящее время на предприятиях применяют механические, биологические, химические и физико-химические методы очистки производственных стоков.

При использовании механического метода очистки применяют механизированные решетки и песколовки для удаления нерастворенных взвешенных частиц, отстойники для выделения жиров. При этом удаляется около 60 % взвешенных

частиц. Для повышения эффективности очистки в схему аппаратного оформления обычно включают флотаторы и контактные резервуары.

Биологические методы очистки позволяют очищать сточные воды от органических веществ естественного происхождения, находящихся в ней в растворенном состоянии. Метод основан на способности микроорганизмов использовать в качестве субстратов многие органические и неорганические соединения, содержащиеся в сточных водах. Для биологической очистки используют сооружения (биологические пруды), в которых созданы условия, близкие к естественным, в частности, аэротенки, заполненные активным илом, и биофильтры, однако эффективность очистки в последних достаточно мала. Основным недостатком методов биологической очистки сточных вод являются высокие капитальные затраты [Антипова и др., 2003].

Самым распространенным физико-химическим методом обработки промышленных стоков является флотация. Она заключается в том, что мелкие взвеси при помощи пузырьков воздуха поднимаются на поверхность емкости (флотатора), где и происходит их удаление.

Среди химических методов обработки в настоящее время применяется коагуляция. Ее суть состоит во взаимодействии частиц осадка с химическим реагентом. В результате протекания этого процесса взвеси загрязнений осаждаются и выпадают в виде хлопьевидного осадка.

Заслуживает внимания вопрос пооперационной очистки жидких растворов, содержащих такие компоненты, как поваренная соль, белковые вещества, рыбный и растительные жиры. В этой связи интерес представляет использование вторичных сырьевых ресурсов, находящихся в жидком состоянии после регенерации, с использованием мембранной техники.

Несомненными преимуществами мембранных методов разделения являются более низкие энергетические затраты, чем при тепловых процессах, а также щадящие температурные режимы, обеспечивающие неизменность агрегатного состояния разделяемой среды. Последнее для рыбной промышленности имеет особо важное значение, так как позволяет в большей степени сохранить ценные в физиологическом отношении компоненты, тем самым сохраняя кормовую ценность продуктов разделения [Бредихина и др., 2003]. Несомненными преимуществами мембранных методов являются также малые габариты мембранных установок, возможность контроля интенсивности процесса изменением малого числа его параметров и контроля качественного состава продуктов разделения путем использования мембран с различными диаметрами пор.

Разработаны технологии с применением мембранных методов для очистки солевых растворов и сточных вод после операций размораживания, мойки и разделки на установках трубчатого и плоскорамного типа с применением полимерных и металлокерамических мембран. Проводятся изыскания по созданию способа утилизации рыбных подпрессовых бульонов. Благодаря наличию в их составе незаменимых аминокислот из них можно получать высокоценные в кормовом отношении концентраты, которые предполагается использовать в качестве кормовой добавки в рационы рыб и сельскохозяйственных животных [Боева и др., 2003].

Литература

Антипова Л.В., Ильина Н.М., Казюлин Г.П., Тюгай И.Н. 2003. Проектирование предприятий мясной отрасли с основами САПР.– М.: Колос.– 319 с.

Боева Н.П. Бредихина О.В., Шкода Е.И., Бочкарев А.И. 2003. Концентрирование рыбных подпрессовых бульонов на металлокерамических мембранах способом ультрафильтрации // Материалы международной научной конференции “Инновации в науке и образовании-2003.– С. 139.

Бредихин С.А., Ким И.Н., Мезинова О.Я. 2001. Производство копченых пищевых продуктов.– М.: Колос.– 208 с.

Бредихина О.В., Бочкарев А.И., Шкода Е.И. 2003. Безотходная технология при производстве продукции из гидробионтов // Тезисы научно-практической конференции “Водные биоресурсы России: решение проблем их изучения и рационального использования”.– М.: Изд-во ВНИРО.– С. 144.

Сизенко Е.И. и др. 1999. Вторичные сырьевые ресурсы пищевой и перерабатывающей промышленности АПК России и охрана окружающей среды.– М.: Пищепромиздат.– С. 3.

РЕФЕРАТЫ

УДК 664.95.001.5

Абрамова Л.С. Основные направления технологических исследований ВНИРО // Прикладная биохимия и технология гидробионтов: Труды ВНИРО.– М.: Изд-во ВНИРО, 2004.– Т. 143.– С. 9–16.

Технологические исследования в области переработки гидробионтов направлены на научное обоснование и разработку технологий, технических средств и нормативной базы, позволяющих комплексно и рационально использовать гидробионты. Основные направления исследований предусматривают получение продукции пищевого, лечебно-профилактического, медицинского назначения и биологически активных веществ, кормовых продуктов, проведение стандартизации и организационно-технического обеспечения качества и безопасности рыбной продукции; нормирование сырья и материалов. Решается вопрос обеспечения как института, так и предприятий рыбной отрасли молодыми перспективными кадрами.

УДК (664.951.81 +595.383.1+639.28) (03)(99)

Быкова В.М., Быков В.П., Кривошеина Л.И., Радакова Т.Н., Гройсман М.Я., Глазунов О.И. Основные направления комплексного использования криля // Прикладная биохимия и технология гидробионтов: Труды ВНИРО.– М.: Изд-во ВНИРО, 2004.– Т. 143.– С. 17–32.

Представлены обобщенные материалы исследований ВНИРО, институтов системы Минрыбхоза СССР, ряда проектно-конструкторских организаций, проведенных в период 1971–1995 гг. по проблеме антарктического криля.

Освещены различные аспекты биологии криля, техники лова, комплексной технологии получения пищевой, кормовой, технической продукции.

Подробно рассмотрены химический состав криля и его биохимические особенности, их влияние на качество получаемой продукции. Приведены наиболее перспективные способы получения белковой пасты, мяса, фарша и консервов на их основе, внедренные в промышленность

Рассмотрены последние достижения в области производства кормовой муки.

УДК 664.959.

Быкова В.М., Кривошеина Л.И., Ежова Е.А., Глазунов О.И., Панов К.Н. Современные достижения и перспективы в исследовании хитина и хитозана // Прикладная биохимия и технология гидробионтов: Труды ВНИРО.– М.: Изд-во ВНИРО, 2004.– Т. 143.– С. 33–41.

Модифицированный метод “холодного” деацетилирования хитина обеспечивает возможность сокращения продолжительности процесса от 25 до 10 сут. и менее. Получаемый в этом случае хитозан обладает более высокими качественными характеристиками, чем выработанный стандартным “холодным” способом.

УДК 664.951:658.562.012.7

Кириченко С.Г., Курлапова Л.Д., Хромых Н.Н., Рубцова Т.Е., Бакштанский Э.Л., Митешова Т.С., Волкова А.Б., Платонова Н.А., Катышкова Т.И., Полуяктов В.Ф., Копыленко Л.Р. Экспертиза продуктов из гидробионтов // Прикладная биохимия и технология гидробионтов: Труды ВНИРО.– М.: Изд-во ВНИРО, 2004.– Т. 143.– С. 42–44.

Испытательный центр пищевой и сельскохозяйственной продукции “ВНИРО-ТЕСТ” осуществляет экспертизу рыбной продукции из гидробионтов: мороженой, копченой, со-

ленной, сушеной, упакованной в банку, консервов, пресервов, а также продуктов из икры и др. Результаты испытаний в большинстве случаев подтверждают хорошее качество продукции. Рассматриваются результаты экспертизы продукции из гидробионтов, приобретенной в торговой сети в течение последних двух лет. Высокое качество продукции, выпускаемой предприятиями, которые контролирует ОС “ВНИРО-Сертификат”, обусловлено систематическим инспекционным контролем (раз в квартал) за состоянием производства.

УДК 664.951.

Копыленко Л.Р. История совершенствования способов консервирования икры осетровых рыб // Прикладная биохимия и технология гидробионтов: Труды ВНИРО.– М.: Изд-во ВНИРО, 2004.– Т. 143.– С. 45–58.

Икра осетровых рыб является одним из наиболее ценных пищевых продуктов, в связи с чем выбор консерванта для обеспечения высокого качества икры в процессе хранения имеет первостепенное значение. В качестве консерванта для икры осетровых рыб с XIX столетия применяли вредные для организма борные препараты. С целью сохранения нативных свойств икры испытывали соединения различного спектра действия, используемые в смежных отраслях пищевой промышленности.

Выполненные во ВНИРО исследования позволили определить научно обоснованный подход к выбору консерванта и разработать методику прогнозирования и оценки эффективности консервирующих свойств исследуемых препаратов для икры осетровых рыб. Эффективность консервантов применительно к икре осетровых рыб научно обоснована результатами исследований.

УДК 664.959.

Немцев С.В. Деацетилирование хитина в гомогенных условиях // Прикладная биохимия и технология гидробионтов: Труды ВНИРО.– М.: Изд-во ВНИРО, 2004.– Т. 143.– С. 59–68.

Статья посвящена получению хитозана в гомогенных условиях. Для создания гомогенных условий деацетилирования хитин, полученный из антарктического криля ферментативным способом, растворяли в водных растворах NaOH при замораживании-размораживании. Затем проводили реакцию деацетилирования при комнатной температуре и при нагревании. В полученных образцах хитозана определяли степень деацетилирования, молекулярную массу и динамическую вязкость растворов. Оптимизировали параметры процесса получения хитозана в гомогенных условиях. Получены хитозаны из хитина антарктического криля с молекулярной массой 80–120 кДа.

УДК 594.1+639.27

Новикова М.В., Абрамова Л.С., Родина Т.В. Комплексное использование морского гребешка // Прикладная биохимия и технология гидробионтов: Труды ВНИРО.– М.: Изд-во ВНИРО, 2004.– Т. 143.– С. 69–75.

Исследовали химический состав филе и отходов разделки морского гребешка разных видов, в том числе икры и молока. Установили, что вид гребешка оказывает незначительное влияние на химический и аминокислотный состав образцов. Цветное филе отличается от светлого более высоким содержанием витамина Е и наличием каротиноидов. На основании результатов анализа аминокислотного состава можно заключить, что молоко и икра гребешка являются перспективным сырьем для получения пищевой продукции типа паштетов, а мягкие отходы — для производства биологически активных добавок к пище.

УДК 664.959

Новикова М.В. Обоснование ресурсосберегающей технологии переработки беспозвоночных и отходов их разделки // Прикладная биохимия и технология гидробионтов: Труды ВНИРО.– М.: Изд-во ВНИРО, 2004.– Т. 143.– С. 76–82.

Объектами исследования служили гонады кальмара, отходы разделки морского гребешка, дальневосточная мактра, мускул черноморской рапаны, молоки карпа и горбуши, а также гидролизаты из этих видов сырья. Установлено, что по содержанию основных компонентов исследованные виды сырья близки мясу мидий, а биологическая активность гидролизатов – активности МИГИ-К ЛП. На основании полученных результатов сделан вывод о целесообразности использования отходов разделки беспозвоночных для получения биологически активных добавок к пище.

УДК. 577.114:593.7

Подкорытова А.В., Ковалева Е.А. Водорослевые биогели – основа для приготовления пищевых продуктов лечебно-профилактического назначения // Прикладная биохимия и технология гидробионтов: Труды ВНИРО.– М.: Изд-во ВНИРО, 2004.– Т. 143.– С. 83–92.

Разработан способ получения водорослевого биогеля из бурых морских водорослей методом модификации альгинатов водоросли в процессе их обработки. Установлены режимы замораживания водорослевого биогеля (температура минус 18–20 °С, скорость замораживания $0,5 \cdot 10^{-5}$ м/с) и его криоскопическая температура – минус 1,1 °С. Предложены режимы консервирования биогеля, приемлемые для данного вида продукта: термическая обработка при температуре 85–90 °С в течение 40 мин, замораживание при температуре минус 18–20 °С. Предложены способы и рецептуры получения соусов для рыбных, мясных, а также десертных продуктов. На основании клинических испытаний водорослевого биогеля разработаны рекомендации по его применению для профилактики и лечения гастроэнтерологических заболеваний.

УДК 668.393.59

Репина О.И., Муравьева Е.А., Подкорытова А.В. Динамика химического состава промысловых бурых водорослей Белого моря // Прикладная биохимия и технология гидробионтов: Труды ВНИРО.– М.: Изд-во ВНИРО, 2004.– Т. 143.– С. 93–99.

Рассмотрена сезонная динамика химического состава промысловых бурых водорослей Белого моря (*Laminaria saccharina* (L.) Lamour, *Laminaria digitata* (Hunds.) Lamour., *Fucus vesiculosus* L. и *Ascophyllum nodosum* (L.) Le Jolis). Результаты показали, что из всех углеводных компонентов, входящих в состав ламинариевых водорослей, наибольшим изменениям подвержены запасные вещества – ламинаран и маннит, а альгиновая кислота и фукоидан изменяются в течение летнего сезона незначительно. У фукусовых водорослей характер изменения содержания запасных веществ менее выражен, чем у ламинариевых, что обусловлено другими условиями их обитания на литорали по сравнению с сублиторалью. Фукусовые водоросли Белого моря вследствие высокого содержания фукоидана являются перспективным сырьем для получения этого биологически активного полисахарида.

УДК 577.115:664.951.014

Сидоров Н.Н., Белоцерковец В.М., Терентьев В.А. Экструзионные продукты с биологически активными добавками из гидробионтов // Прикладная биохимия и технология гидробионтов: Труды ВНИРО.– М.: Изд-во ВНИРО, 2004.– Т. 143.– С. 100–102.

Приведены данные о новых видах продуктов – снеках с лечебно-профилактическими добавками из продуктов переработки гидробионтов. Представлены результаты биологических испытаний. Определена область их применения в качестве лечебно-профилактических продуктов.

УДК 664.951.014:577.115:597.442

Харенко Е.Н., Сытова М.В. Особенности фракционного и жирнокислотного состава липидов амурских осетровых рыб // Прикладная биохимия и технология гидробионтов: Труды ВНИРО.– М.: Изд-во ВНИРО, 2004.– Т. 143.– С. 103–109.

Исследования химического состава, фракционного и жирнокислотного состава липидов амурских осетровых: калуги *Huso dauricus* и амурского осетра *Acipenser schrenckii* (Brandt) показали, что калугу можно отнести к среднежирным, а осетра – к жирным рыбам. В зависимости от сезона лова в мышечной ткани амурских осетровых рыб изменяется содержание липидов и влаги: в весенне-летний период отмечается пониженное содержание липидов и повышенное количество влаги, а в осенний период – более высокое содержание липидов и меньшая обводненность мышечной ткани. Фракционный состав липидов амурских осетровых представлен в основном триглицеридами и фосфолипидами. Высокое содержание эссенциальных и биологически активных жирных кислот в липидах амурских осетров свидетельствует об их высокой биологической ценности. Согласно результатам исследований, амурские осетровые рыбы могут быть потенциальным сырьем для приготовления деликатесной продукции.

УДК 547.256.2:543.544

Хромых Н.Н., Копыленко Л.Р., Катышкова Т.И. Алифатические и полиароматические углеводороды в гидробионтах Северного и Каспийского бассейнов // Прикладная биохимия и технология гидробионтов: Труды ВНИРО.– М.: Изд-во ВНИРО, 2004.– Т. 143.– С. 110–114.

Методом хромато-масс-спектрометрии определено содержание алифатических и полиароматических (ПАУ) углеводородов в мышечной ткани основных промысловых рыб Северного и Каспийского бассейнов. В мышцах всех рыб обнаружены канцерогенные ПАУ – бенз(α)пирен, бенз(ε)пирен, хризен, бенз(α)антрацен и бенз(в,к)флуорантен. Выявлены приоритетные ПАУ для гидробионтов Северного и Каспийского бассейнов. Определено соотношение низкомолекулярных и высокомолекулярных фракций алифатических углеводородов, свидетельствующее об их биогенном происхождении.

УДК 664.959:665.213

Боева Н.П., Сидоров Н.Н., Белоцерковец В.М., Шатилова Ю.А. Использование эфирных масел для стабилизации концентрата ПНЖК // Прикладная биохимия и технология гидробионтов: Труды ВНИРО.– М.: Изд-во ВНИРО, 2004.– Т. 143.– С. 115–117.

Рассматриваются изменения перекисного и кислотного чисел биологически активной добавки из рыбных жиров “Концентрат-ω3” в процессе хранения с добавлением антиоксидантов БОТ и БОА и эфирных масел. Показана возможность применения эфирных масел для защиты “Концентрата-ω3” от окисления в процессе его хранения.

УДК 664.959.

Быкова В.М., Кривошеина Л.И., Ежова Е.А., Глазунов О.И., Панов К.Н. Биологически активные добавки на основе хитозана: получение, применение // Прикладная биохимия и технология гидробионтов: Труды ВНИРО.– М.: Изд-во ВНИРО, 2004.– Т. 143.– С. 118–123.

Разработана технология биологически активных добавок на основе хитозана в капсулированном виде – “Хитан” и “Полихит”. Эти добавки рекомендовано использовать при нарушениях жирового обмена, сердечно-сосудистых заболеваниях, гипертонии, а также для связывания и удаления из организма холестерина.

УДК 664.954.(664.951.014:543)

Новикова М.В., Беседина Т.В., Рехина Н.И. Сравнительная характеристика биологически активных добавок из гидробионтов и отходов их разделки // Прикладная биохимия и технология гидробионтов: Труды ВНИРО.– М.: Изд-во ВНИРО, 2004.– Т. 143.– С. 124–133.

Рассматриваются результаты исследований состава и свойств БАД, полученных кислотным гидролизом из разного сырья, в сравнении с данными, характеризующими мидийный гидролизат. Установлено, что гидролизаты, полученные из беспозвоночных и отходов их разделки, по химическому составу и биологической активности сопоставимы с МИГИ-К ЛП. Обсуждается роль отдельных компонентов, отвечающих за проявление активности гидролизатов. Сделан вывод о том, что биологическая активность гидролизатов обеспечивается комплексом веществ, входящих в их состав: низко- и высокомолекулярных азотсодержащих веществ, таких как аминокислоты, амины, дипептиды, полиненасыщенные жирные кислоты, карнозин, саркозин, таурин.

УДК 664.951:7:664.959

Новикова М.В. Применение мидийного гидролизата в терапевтических и косметических целях // Прикладная биохимия и технология гидробионтов: Труды ВНИРО.– М.: Изд-во ВНИРО, 2004.– Т. 143.– С. 134–135.

Клиническими испытаниями установлено, что мидийный гидролизат МИГИ-К ЛП является эффективной контактной средой при УЗ-терапии заболеваний суставов и позвоночника. МИГИ-К ЛП эффективен при электростимуляции лифтинга кожи и при лечении детей с различными травмами. Лечебный эффект достигается за счет снижения сопротивления кожных покровов к воздействию УЗ и электростимуляции.

УДК 668.393.58

Подкорытова А.В. Обоснование использования морских бурых водорослей в качестве источника йода и других биологически активных веществ // Прикладная биохимия и технология гидробионтов: Труды ВНИРО.– М.: Изд-во ВНИРО, 2004.– Т. 143.– С. 136–142.

Представлен краткий перечень промысловых бурых водорослей морей России. Описан их химический состав, включая содержание йода, минеральных веществ, аминокислот и др. Показано, что натуральные бурые морские водоросли содержат три необходимых составляющих для устранения дефицита йода в организме человека, в частности йод, микроэлементы и аминокислоты, участвующие в синтезе гормонов щитовидной железы. Эти компоненты легко усваиваются организмом, что позволяет использовать бурые водоросли в качестве средства профилактики и лечения заболеваний щитовидной железы. Предложено применять порошок из натуральных бурых водорослей в качестве компонентов йода, биогенных микроэлементов, аминокислот и альгинатов, обладающих способностью адсорбировать и выводить из организма тяжелые металлы и радионуклиды.

УДК 664.959

Сидоров Н.Н., Боева Н.П., Белоцерковец В.М., Макарова А.М., Шатилова Ю.А., Конопляников А.Г. Разработка технологии биологически активной добавки “Концентрат-ω3”. Изучение ее биологической активности // Прикладная биохимия и технология гидробионтов: Труды ВНИРО.– М.: Изд-во ВНИРО, 2004.– Т. 143.– С. 143–148.

Рассматриваются технологические аспекты получения новой биологически активной добавки на основе рыбных жиров “Концентрата-ω3”. Приведены оптимальные значения основных технологических параметров её получения. На основании данных биологических испытаний выявлена гемостимулирующая и радиозащитная активность “Концентрата-ω3”.

УДК 664.955.2.036.3

Копыленко Л.Р., Рубцова Т.Е., Курлапова Л.Д. Разработка и обоснование технологии пастеризованной икры лососевых рыб // Прикладная биохимия и технология гидробионтов: Труды ВНИРО.– М.: Изд-во ВНИРО, 2004.– Т. 143.– С. 149–163.

Икра лососевых видов рыб является скоропортящимся продуктом. Переработка ее (перефасовка и приготовление из мороженных ястыков) переместилась из регионов вылова в центральные районы страны. Это в определенной степени привело к ухудшению качества готовой икорной продукции. С целью сохранения качества икры зернистой лососевых рыб разработана и научно обоснована технология пастеризованной икры, обеспечивающая микробиальную безопасность икры горбуши, кеты, кижуча и нерки с консервантами и без консервантов.

Рассматриваются результаты изучения физико-химических и биохимических показателей, обосновывающих выбор оптимального режима пастеризации икры. Показано, что пастеризация значительно сдерживает гидролитические процессы накопления продуктов распада белков и липидов, стабилизирует аминокислотный состав белков и жирнокислотный состав липидов. Пастеризация икры при 60 °С в течение 60 мин позволяет сохранить икру лососевых рыб при температуре от минус 2 до минус 4 °С без консервантов – восемь месяцев и с консервантами – девять месяцев.

УДК 664.955.

Корязова И.Л., Копыленко Л.Р. Исследование влияния активности протеиназ овулировавшей икры на процесс ее обесклеивания // Прикладная биохимия и технология гидробионтов: Труды ВНИРО.– М.: Изд-во ВНИРО, 2004.– Т. 143.– С. 164–169.

Исследована зависимость активности и стабильности протеолитических ферментов овариальной жидкости и икры бестера (гибрида белуги со стерлядью) от рН и температуры. Наибольшая протеолитическая активность в обоих случаях обусловлена протеиназами, активными в кислой зоне рН с оптимумом в точках 1.8 и 3.2. Обработка овулировавшей икры температурой 65 °С обеспечивает подавление активности протеиназ и обесклеивание икры.

В результате исследования влияния специфических ингибиторов на овулировавшую икру обнаружено инактивирующее действие пепстатина, что может свидетельствовать о наличии в овулировавшей икре карбоксильных пептидаз типа катепсина Д. Сериновые, цистеиновые протеиназы и металлоферменты не обнаружены. Результаты исследований послужили основанием для разработки технологии получения из овулировавшей икры бестера зернистой икры высокого качества.

УДК 664.955.2.036.3

Платонова Н.А., Курлапова Л.Д., Рубцова Т.Е. Исследование динамики показателей качества и безопасности рыбы горячего копчения, упакованной под вакуумом // Прикладная биохимия и технология гидробионтов: Труды ВНИРО.– М.: Изд-во ВНИРО, 2004.– Т. 143.– С. 170–174.

Исследованы показатели качества и безопасности осетровых рыб горячего копчения (белуги, севрюги и осетра), упакованных под вакуумом, в процессе хранения: органолептические, микробиологические, кислотное и перекисное числа жира, 3,4-бенз(α)пирен, N-нитрозамины.

Процессам порчи в большей степени подвержена рыба горячего копчения в виде ломтиков, чем рыба, разделанная на куски.

Установлены сроки годности осетровых рыб горячего копчения при температуре от 0 до минус 2 °С: пять суток – для ломтиков, семь суток – для куска и рулета.

УДК 664.951.3

Слапогузова З.В. Исследование бактерицидных свойств копильного препарата “ВНИРО” // Прикладная биохимия и технология гидробионтов: Труды ВНИРО.– М.: Изд-во ВНИРО, 2004.– Т. 143.– С. 175–179.

Исследованы состав фенольной фракции копильного препарата “ВНИРО” и его бактерицидные свойства. Анализ воздействия препарата и его разведений на чистые культуры бактерий показал, что копильный препарат “ВНИРО” оказывает сильное ингибирующее воздействие на бактериальные культуры, о чем свидетельствует полное подавление роста культур *Alcaligenes eutrophus*, *Acinetobacter calcoaceticus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Sarcina*, а бактерии *Micrococcus varians*, *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis* оказались высокочувствительными к воздействию препарата.

УДК 639.33:574.5

Харенко Е.Н., Фонарева Т.А. Некоторые аспекты решения проблемы установления норм естественной убыли продукции из гидробионтов при хранении и транспортировке // Прикладная биохимия и технология гидробионтов: Труды ВНИРО.– М.: Изд-во ВНИРО, 2004.– Т. 143.– С. 180–181.

Налоговый кодекс РФ предусматривает отнесение естественных потерь при хранении и транспортировке товарно-материальных ценностей к материальным затратам. Механизмом определения размеров таких потерь является разработка норм естественной убыли.

В рыбной отрасли решение задач в области нормирования естественной убыли предполагает проведение значительного объема научных исследований, обусловленного большим видовым составом промысловых объектов, ассортиментом производимой из них продукции, совершенствованием технологического оборудования, условий хранения и транспортировки.

УДК 664.957

Боева Н.П. Состояние и перспективы развития производства кормовой муки из гидробионтов // Прикладная биохимия и технология гидробионтов: Труды ВНИРО.– М.: Изд-во ВНИРО, 2004.– Т. 143.– С. 182–189.

Изложены основные аспекты состояния и развития производства кормовой муки из гидробионтов с учетом перспективных объектов промысла и новых технологий. Приведены результаты сравнительных исследований кормовой муки и жира из мелких рыб повышенной жирности, полученных с использованием электроплазмолиза и традиционного пресово-сушильного способа.

Рассмотрены вопросы утилизации подпрессовых бульонов с применением мембранной техники и создания теплового оборудования нового поколения для рыбомучного производства.

УДК 664.957

Боева Н.П., Терентьев В.А., Сергиенко Е.В. Разработка низкотемпературной технологии производства рыбной кормовой муки // Прикладная биохимия и технология гидробионтов: Труды ВНИРО.– М.: Изд-во ВНИРО, 2004.– Т. 143.– С. 190–194.

Представлены результаты отработки режимов варки и сушки рыбного сырья при производстве рыбной кормовой муки с применением низкотемпературного вертикального вальника и конвективной вибрационной сушилки. Изучение химического состава муки, фракционного состава белков и показателей качества липидов свидетельствует о том, что применение нового оборудования позволяет получать кормовой продукт с повышенной биологической и кормовой ценностью.

УДК 664.959.9

Боева Н.П., Бредихина О.В., Бочкарев А.И., Шкода Е.И. Изучение возможности концентрирования рыбных подпрессовых бульонов способом ультрафильтрации на металлокерамических мембранах // Прикладная биохимия и технология гидробионтов: Труды ВНИРО.– М.: Изд-во ВНИРО, 2004.– Т. 143.– С. 195–200.

Представлены результаты проведенных экспериментальных исследований по определению возможности концентрирования рыбных подпрессовых бульонов с использованием металлокерамических мембран.

Работа проводилась на мембранной установке, оснащенной дисковыми мембранами с диаметрами пор 0,4; 0,2; 0,1 и 0,05 мкм. В результате экспериментов были получены фильтраты и концентраты подпрессовых бульонов. Об эффективности процесса концентрирования судили, исходя из селективности мембран по сухим веществам, общему и небелковому азоту, содержанию жира в фильтратах и изменению проницаемости.

Установлена возможность концентрирования рыбных подпрессовых бульонов способом ультрафильтрации на металлокерамических мембранах "Trumen™". Наиболее целесообразно использовать мембраны с диаметром пор 0,05 мкм.

УДК 664.959.5

Боева Н.П., Бредихина О.В., Бредихин С.А., Бочкарев А.И. К вопросу об утилизации вторичных сырьевых ресурсов рыбной отрасли // Прикладная биохимия и технология гидробионтов: Труды ВНИРО.– М.: Изд-во ВНИРО, 2004.– Т. 143.– С. 201–203.

Представлена классификация вторичных сырьевых ресурсов, образующихся при производстве гидробионтов. Приводятся современные способы их утилизации в зависимости от агрегатного состояния.

Показаны преимущества мембранных методов разделения жидких растворов, содержащих поваренную соль, белковые вещества, рыбный и растительные жиры.

Разработаны технологии с применением мембранных методов для очистки солевых растворов и сточных вод. Разрабатывается способ утилизации рыбных подпрессовых бульонов с использованием металлокерамических мембран.

ABSTRACTS

Abramova L.S. The basic directions in the VNIRO technological researches // Applied biochemistry and technology of hydrobionts: VNIRO Proceedings.– M.: VNIRO Publishing, 2004.– V. 143.– P. 9–16.

Technological researches in the field of hydrobionts processing are directed towards the scientific substantiation and development of technologies, technical means and normative basis allowing complex and rational use of hydrobionts. The basic directions in studies are focused on obtaining products of food, treatment-and-prophylactic, medical assignment and biologically active substances, fodder products, carrying out of standardization, organization and technical guarantee of quality and safety of fish production; normalization of raw material and materials. The problem of providing both the institute and different enterprises of fishery branch with young perspective workers is being solved.

Bykova V.M., Bykov V.P., Krivosheina L.I., Radakova T. N., Groisman M.Y., Glazunov O.I. The main directions in complex use of krill // Applied biochemistry and technology of hydrobionts: VNIRO Proceedings.– M.: VNIRO Publishing, 2004.– V. 143.– P. 17–32.

Generalized scientific materials of VNIRO, regional research institutes of the Ministry of Fisheries of the USSR and some designing organizations carried out in 1971–1995 on the Antarctic krill problem are presented. Various aspects of krill biology, harvesting techniques, complex processing technology for food, feed and industrial products are discussed. Materials of krill chemical composition and its biochemical characteristics, their influence on production quality are given. Most perspective methods of protein paste, meat, minced and canned products prepared on their basis and introduced in the industry are shown. The main achievements in the krill meal production are discussed.

Bykova V.M., Krivosheina L.I., Ezhova E.A., Glazunov O.I., Panov K.N. Modern achievements and perspectives in the chitin and chitosan studies // Applied biochemistry and technology of hydrobionts: VNIRO Proceedings.– M.: VNIRO Publishing, 2004.– V. 143.– P. 33–41.

A modification method for chitin “cold” deacetylation providing a reduction in the process duration from 25 to 10 days has been elaborated. As this takes place, the obtained chitosan is shown to possess higher quality characteristics compared with that obtained by a standard “cold” method.

Kirichenko S.G., Kurlapova L.D., Khromych N.N., Rubtsova T.E., Bakshtanskiy Eh.L., Miteshova T.S., Volkova A.B., Platonova N.A., Katyshkova T.I., Poluyaktov V.F., Kopylenko L. R. Valuation of products from hydrobionts // Applied biochemistry and technology of hydrobionts: VNIRO Proceedings.– M.: VNIRO Publishing, 2004.– V. 143.– P. 42–44.

The test center of food and agricultural production “VNIRO-TEST” carries out examination and evaluation of fishery production from hydrobionts: frozen, smoked, salty, dried packed into tins of canned foods, caviar, etc. In most cases the results of tests confirm a high quality of production. Results of production examination from hydrobionts obtained in the trading network within previous two years are evaluated. High quality of foods produced by the enterprises controlled by SO “VNIRO-CERTIFICATE” is caused by regular inspection control (once every three months) over the production conditions.

Kopylenko L.R. History of perfection of sturgeon caviar conservation methods // Applied biochemistry and technology of hydrobionts: VNIRO Proceedings.– M.: VNIRO Publishing, 2004.– V. 143.– P. 45–58.

Caviar of sturgeon fishes is one of the most valuable food products. In this connection a choice of preservative for high quality maintenance of caviar during storage is of fundamental importance. Since the 19th century boric preparations have been used as a preservative for sturgeon caviar which is harmful to human organism. With the purpose of preservation native properties of caviar there were tested compounds of various spectrum of action which are used in allied branches of food processing industry.

Studies conducted at VNIRO made it possible to determine the scientifically proved approach to the choice of preservatives and to develop a forecasting technique and an estimation of efficiency of preserving properties of preparations under study for sturgeon caviar. Preserving efficiency with reference to sturgeon caviar is justified by the obtained results.

Nemtsev S.V. Deacetylation of chitin at homogenous conditions // Applied biochemistry and technology of hydrobionts: VNIRO Proceedings.– M.: VNIRO Publishing, 2004.– V. 143.– P. 59–68.

The present paper is devoted to chitin production at homogenous conditions. To create homogenous conditions for deacetylation, chitin enzymatically isolated from Antarctic krill, was dissolved in NaOH aqueous solutions at freezing – defreezing procedure. Then the reaction of deacetylation was carried out both at room temperature and at heating.

In the obtained samples of chitin, the level of deacetylation was detected, as well as molecular mass and dynamic viscosity of solutions. The parameters of the process of chitin production at homogenous conditions were optimized. Chitasans with molecular mass 80–120 kDa were produced from Antarctic krill chitin.

Novikova M.V., Abramova L.S., Rodina T.V. Complex use of sea scallop // Applied biochemistry and technology of hydrobionts: VNIRO Proceedings.– M.: VNIRO Publishing, 2004.– V. 143.– P. 69–75.

Chemical composition of fillets and dressing waste products, including milt and eggs of different species of sea scallops has been studied. It was established that the species of scallops did not exert significant influence upon the chemical and aminoacid structure of samples under study. The colored fillet differs from the light one by a higher content of vitamin E and presence of carotinoides. Based on the results of the analysis of aminoacid composition it may be concluded that milt and eggs of scallops represent highly promising raw material for obtaining food production such as pastes, while soft waste products are recommended to be used for obtaining biologically active food additives.

Novikova M.V. Substantiation of resource-saving processing technologies of invertebrates and waste products of their dressing // Applied biochemistry and technology of hydrobionts: VNIRO Proceedings.– M.: VNIRO Publishing, 2004.– V. 143.– P. 76–82.

Objects of studies were squid gonads, waste products of dressing of sea scallops and other invertebrates, milt of carp and humpback salmon, as well as hydrolyzates from these kinds of raw material. Results have shown that by the content of basic components the investigated kinds of raw material are close to meat of mussels, and the biological activity hydrolyzates – to the MIGI-K LP activity. On the basis of the obtained results a conclusion was made concerning the expediency of waste products of invertebrates dressing for receiving biologically active food additives.

Podkorytova A.V., Kovaleva E.A. Biogels from brown seaweed – the basis for preparation of foodstuff of treatment-and-prophylactic assignment // Applied biochemistry and technology of hydrobionts: VNIRO Proceedings.– M.: VNIRO Publishing, 2004.– V. 143.– P. 83–92.

The technology of biogel receiving from brown seaweeds by modification of alginates has been developed during their processing. Modes of biogel freezing have been elaborated (temperature –18–20 °C, freezing rate $0.5 \cdot 10^{-5}$ m/sec), cryoscopic temperature –1.1 °C. Modes of biogel conservation acceptable for the given product are suggested: thermal processing at temperature 85–90 °C during 40 minutes, freezing at –18–20 °C. Methods and recipes of sauces for fish and meat dishes, as well as dessert products are offered. On the basis of clinical tests of biogel some recommendations on its application for preventive purposes and treatment of gastrointestinal tract diseases have been developed.

Repina O.I., Muravjeva E.A., Podkorytova A.V. Dynamics of chemical composition of commercial brown seaweeds of the White Sea // Applied biochemistry and technology of hydrobionts: VNIRO Proceedings.– M.: VNIRO Publishing, 2004.– V. 143.– P. 93–99.

Seasonal changes in the chemical composition of commercial brown seaweeds of the White Sea (*Laminaria saccharina* (L.) Lamour, *Laminaria digitata* (Hunds.) Lamour., *Fucus vesiculosus* L. and *Ascophyllum nodosum* (L.) Le Jolis) have been studied. Results have shown that from all the carbohydrate components of seaweeds laminaran and mannitol are subject to greatest alterations, while alginic acid and fucan change during summer season insignificantly. In the fucus seaweeds the pattern of alterations in the contents of reserve substances is less expressed in comparison with laminaria, that is caused by other environmental conditions in the littoral zone compared with the sublittoral one. Due to a high concentration of fucoidan fucus seaweeds of the White Sea are considered to be highly promising raw material for obtaining this biologically active polysaccharide.

Sidorov N.N., Belotserkovets V.M., Terentev V.A. Extrusion products with biologically active additives from hydrobionts // Applied biochemistry and technology of hydrobionts: VNIRO Proceedings.– M.: VNIRO Publishing, 2004.– V. 143.– P. 100–102.

Data on novel products – snacks with medicinal and preventive additives from hydrobionts are given. Results of biological tests are presented. A sphere of their application as medicinal and preventive products is determined.

Kharenko E.N., Sytova M.V. Peculiarities of fractional and fatty acid composition of lipids of Amur sturgeon fishes // Applied biochemistry and technology of hydrobionts: VNIRO Proceedings.– M.: VNIRO Publishing, 2004.– V. 143.– P. 103–109.

Studies of chemical composition, fractional and fatty acid structure of lipids of Amur sturgeons have been carried out. Objects of these studies were: great Siberian sturgeon *Huso dauricus* and Amur sturgeon *Acipenser schrenckii* (Brandt). It was established that great Siberian sturgeon contains more fat than Amur sturgeon. The content of lipids and water in muscular tissue of Amur sturgeon is shown to depend on harvesting seasons.

Lower lipid content and higher water content of Amur sturgeon muscular tissue were registered during the spring-summer season, while, higher lipid content and lower water content were registered during the autumn season.

The fractional lipid content of Amur sturgeons is represented mainly by triglycerids and phospholipids. High concentration of essential and biological active fatty acids in the Amur sturgeons is indicative of their high biological value.

Our studies showed that Amur sturgeons represent potential high quality raw material for delicacy production.

Khromych N.N., Kopylenko L.R., Katyshkova T.I. Aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in the hydrobionts of the Northern and Caspian basins // Applied biochemistry and technology of hydrobionts: VNIRO Proceedings.– M.: VNIRO Publishing, 2004.– V. 143.– P. 110–114.

Using the CMS method the content of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons (PAH) in muscular tissue of the main commercial fishes of the Northern and Caspian basins was determined. In the muscles of all fishes cancerogenic PAH – 3,4-benzo(α)pyrene, benzo(e)pyrene, chrysene, benzo(α)anthracene and benzo(β ,k)fluoranthene were found. Most widespread PAHs for the hydrobionts of the Northern and Caspian basins have been revealed. The relationship between low-molecular and high-molecular fractions of the aliphatic hydrocarbons that is indicative of their biogenic origin has been established.

Boeva N.P., Sidorov N.N., Belotserkovets V.M., Shatilova J.A. Application of essential oils for stabilization of concentrate of fatty acids // Applied biochemistry and technology of hydrobionts: VNIRO Proceedings.– M.: VNIRO Publishing, 2004.– V. 143.– P. 115–117.

Changes in the peroxide and acid numbers of the biologically active additive from fish oils – “Concentrate- ω 3” in the process of storage with antioxidants BOT, BOA and essential oils have been studied. Possible use of essential oils for “Concentrate- ω 3” to protect it against oxidation during storage was shown.

Bykova V.M., Krivosheina L.I., Ezhova E.A., Glazunov O.I., Panov K.N. Biologically active additives based on chitosan // Applied biochemistry and technology of hydrobionts: VNIRO Proceedings.– M.: VNIRO Publishing, 2004.– V. 143.– P. 118–123.

Technology of biologically active additives “Chitin” and “Polychit” on the chitosan base in the capsulated form has been developed.

These additives are recommended to be used at disturbed fat metabolism, cardio-vascular diseases, hypertension, as well as for removal of cholesterol from organism.

Novikova M. V., Besedina T.V., Rekhina N.I. Comparative characteristics of biologically active additives from hydrobionts and waste products of their processing // Applied biochemistry and technology of hydrobionts: VNIRO Proceedings.– M.: VNIRO Publishing, 2004.– V. 143.– P. 124–133.

Results of studies of composition and properties of biologically active additives obtained by acid hydrolysis from different types of raw material have been considered in comparison with the data on mussel hydrolysate. It was established that hydrolysates received from invertebrates and waste products of their processing by their chemical composition and biological activity are comparable with MIGI-K LP. The role of separate components responsible for hydrolysates activity is discussed. A conclusion has been drawn that biological activity of hydrolysates is ensured by a complex of all substances included in their composition: low- and high molecular nitrogen-containing substances such as amino acids, amines, dipeptides, polyunsaturated fatty acids, carnosine, sarcosine and taurine.

Novikova M.V. Use of mussel hydrolysate in therapeutic and cosmetic purposes // Applied biochemistry and technology of hydrobionts: VNIRO Proceedings.– M.: VNIRO Publishing, 2004.– V. 143.– P. 134–135.

Clinical tests showed that mussel hydrolysate MIGI-K LP is an effective contact media for ultrasonic at electrolytic stimulation. Efficiency of hydrolysate application has been established for treatment of diseases of joints and spinal column. It also offers a means for increasing the skin elasticity and at children various traumas treatment. Medical effect is achieved due to the reduced resistance of skin integuments to the influence of ultrasound therapy and electrostimulation.

Podkorytova A.V. Substantiation of the use of brown seaweeds as a source of iodine and other biologically active substances // Applied biochemistry and technology of hydrobionts: VNIRO Proceedings.– M.: VNIRO Publishing, 2004.– V. 143.– P. 136–142.

A brief list of commercial brown seaweeds of the seas of Russia is submitted. Their chemical composition, including the contents of iodine, mineral substances, and amino acids is described. It is shown that natural brown seaweeds contain three important components necessary for elimination of iodine deficiency in the human organism, i.e. iodine, microelements and amino acids participating in the synthesis of hormones of thyroid gland. These components are easily assimilated by the organism that allows to use brown seaweeds as a means of prevention and treatment of thyroid gland diseases. It is offered to use a powder from natural brown seaweeds as components of iodine, biogenic microelements, amino acids and alginates responsible for removing heavy metals and radionuclides from the organism.

Sidorov N.N., Boeva N.P., Belotserkovets V.M., Makarova A.M., Shatilova Yu.A., Konoplyannikov A.G. Development of technology for obtaining biologically active additive “Concentrate- ω 3”. Studies of its biological activity // Applied biochemistry and technology of hydrobionts: VNIRO Proceedings.– M.: VNIRO Publishing, 2004.– V. 143.– P. 143–148.

Technological aspects on the new biologically active additive production on the basis of fish oils “Concentrate- ω 3” are considered. Optimum parameters of the main technological process on this production are given. On the basis of biological tests the immuno-stimulation and radio-protection effectiveness of “Concentrate- ω 3” has been revealed.

Kopylenko L.R., Rubtsova T.E., Kurlapova L.D. Development and substantiation of the technology of pasteurized caviar of salmon fishes // Applied biochemistry and technology of hydrobionts: VNIRO Proceedings.– M.: VNIRO Publishing, 2004.– V. 143.– P. 149–163.

Caviar of salmon fishes is shown to be a perishable food product. Its processing (repacking and preparation from frozen ovaries) has moved from fishing areas to central ones of the country. It has resulted in some deterioration of the product. Scientifically proved technology for conserving high quality of pasteurized salmon granular caviar has been developed. The technology allows to provide microbial safety of ping, keta, coho and nerka salmon roe with and without preservatives.

Results of physical, chemical and biochemical characteristics proving a choice of optimum conditions of caviar pasteurization are considered. It is shown that pasteurization greatly constrains hydrolytic processes of accumulation of decay products of proteins and lipids, stabilizes aminoacids composition of proteins and fatty acids composition of lipids. Pasteurization of caviar at 60 °C during 60 minutes makes it possible to keep salmon caviar at –2 °C to –4 °C without preservatives during 8 months and with preservatives during 9 months.

Koryazova I.L., Kopylenko L.R. Research of influence of proteinase activity of ovulated eggs on the process of their unstickiness // Applied biochemistry and technology of hydrobionts: VNIRO Proceedings.– M.: VNIRO Publishing, 2004.– V. 143.– P. 164–169.

Relationship between the activity and stability of proteolytic enzymes of ovarian liquids and eggs of bester (a hybrid between beluga and sterlet) and pH and temperatures has been studied. The highest proteolytic activity in both cases is caused by proteinases which are active in the pH acid zone with an optimum in points 1.8 and 3.2. Processing of ovulated eggs at 65 °C dampens proteinase activity and egg unstickiness. As a result of studies of the influence of specific inhibitors on the ovulated eggs it has been found an inactivating action of pepstatin that is indicative of the presence of type cathepsin D carboxyl peptidases in the ovulated eggs. Serinovyie, cisteinic proteinases and metal ferments have not been found. Results of studies formed the basis of the technology for obtaining bester granular high quality caviar from bester ovulated eggs.

Platonova N.A., Kurlapova L.D., Rubtsova T.E. Studies of changes in the parameters of quality and safety of vacuum packed hot smoked fish // Applied biochemistry and technology of hydrobionts: VNIRO Proceedings.– M.: VNIRO Publishing, 2004.– V. 143.– P. 170–174.

Parameters of quality and safety of vacuum packed hot smoked sturgeon (beluga, servruga and sturgeon) have been studied in the process of storage: organoleptic, microbiological, fat acid and peroxide numbers, 3,4-benzo(α)pyrene, N-nitrozamins. Hot smoked fish in form of slices is subject to decay to a greater extent than fish cut in pieces. Shelf life of hot smoked sturgeon kept at 0 to -2°C has been established as follows: 5 days – for slices and 7 days – for pieces.

Slapoguzova Z.V. Studies of antibacterial properties of the “VNIRO” smoking liquid // Applied biochemistry and technology of hydrobionts: VNIRO Proceedings.– M.: VNIRO Publishing, 2004.– V. 143.– P. 175–179.

Composition of phenolic fraction of the “VNIRO” smoking liquid and its antibacterial properties have been studied. Analysis of the “VNIRO” smoking liquid influence on clean bacterial cultures indicated that the “VNIRO” smoking liquid showed a strong inhibitory effect on the bacterial cultures. Such an action resulted in a complete inhibition of bacterial growth of *Alcaligenes eutrophus*, *Acinetobacter calcoaceticus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Sarcina*. But *Micrococcus varians*, *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis* showed a high tolerance towards the antibacterial action of the “VNIRO” smoking liquid.

Kharenko E.N., Fonareva T.A. Some aspects of the decision of the problem of the establishment of natural losses of production norms from hydrobionts during storage and transportation // Applied biochemistry and technology of hydrobionts: VNIRO Proceedings.– M.: VNIRO Publishing, 2004.– V. 143.– P. 180–181.

The Tax Code of the Russian Federation provides reference of natural losses at storage and transportation of commodities – material assets to material expenditures. The mechanism of definition of amounts of such losses is shown to be developed norms of natural losses. In fisheries the decision of problems in the field of normalization of natural losses assumes carrying out of a significant volume of scientific studies caused by a large specific structure of commercial objects, assortment of production, improvement of processing equipment, conditions of storage and transportation.

Boeva N.P. Conditions and prospects for the development of production of feeding meal from hydrobionts // Applied biochemistry and technology of hydrobionts: VNIRO Proceedings.– M.: VNIRO Publishing, 2004.– V. 143.– P. 182–189.

Main aspects of the state and development of production of feeding meal from hydrobionts with allowance for perspective commercial objects and new technologies are described. Results of comparative studies of feeding meal and oil from small-sized fish characterized by increased fatness obtained with the use of electropasmolysis and a traditional press-drying method are given. Problems of stickwater utilization with application of membranous techniques and creation of new thermal equipment for fish meal production are considered.

Boeva N.P., Terentev B.A., Sergienko E.V. Development of the low-temperature “know-how” for feeding fish meal // Applied biochemistry and technology of hydrobionts: VNIRO Proceedings.– M.: VNIRO Publishing, 2004.– V. 143.– P. 190–194.

Results are given of the development of cooking and drying methods of fish raw material when producing fish feeding meal using a low-temperature vertical cooker and a convective vibrating drier. Studies on the feeding fish meal chemical composition, fractional composition of proteins and quality characteristics of lipids have shown that the use of new equipment makes it possible to produce feeds with a higher biological and feeding value.

Boeva N.P., Bredikhina O.V., Bochkarev A.I., Shkoda E.I. Study on the possibility of fish stickwater concentration by ultrafiltration // Applied biochemistry and technology of hydrobionts: VNIRO Proceedings.– M.: VNIRO Publishing, 2004.– V. 143.– P. 195–200.

Results of conducted experimental studies on the definition of possible concentration of fish stickwater with the use of cermet membranes are submitted. Studies were conducted on the membranous plant equipped with disk membranes with pore diameters 0.4, 0.2, 0.1 and 0.05 microns. As a result of experiments the stickwater filtrates and concentrates have been received. The concentrating process efficiency was evaluated on the basis of selectivity of membranes on dry matter, total and nonprotein nitrogen, fat content in filtrates and changed permeability. The possibilities for fish stickwater concentration by ultrafiltration on cermet membranes “TrumenTM” have been proved. The most effective method was shown to be the use of a membrane with pores of 0.05 microns in diameter.

Boeva N.P., Bredikhina O.V., Bredikhin S.A., Bochkarev A.I. On the problem of utilization of secondary raw material sources in fisheries // Applied biochemistry and technology of hydrobionts: VNIRO Proceedings.– M.: VNIRO Publishing, 2004.– V. 143.– P. 201–203.

Classification of secondary raw material sources generated from hydrobionts processing is given. Up-to-date methods of their utilization are shown depending on their aggregation state.

Advantages of membranous methods for separating liquid solutions containing common salt, protein substances, fish and vegetable oils are shown. Technologies with application of membranous methods for cleaning liquid solutions and waste waters have been developed. Fish stickwater utilization method based on the use of membranous technology with application of cermet membranes has been developed.

Содержание

История развития технологических исследований ВНИРО	5
Абрамова Л.С. Основные направления технологических исследований ВНИРО	9
1. ИССЛЕДОВАНИЕ СЫРЬЯ. ТЕХНОЛОГИЯ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ	17
Быкова В.М., Быков В.П., Кривошеина Л.И., Радакова Т.Н., Гройсман М.Я., Глазунов О.И. Основные направления комплексного использования криля.	17
Быкова В.М., Кривошеина Л.И., Ежова Е.А., Глазунов О.И., Панов К.Н. Современные достижения и перспективы в исследовании хитина и хитозана.	33
Кириченко С.Г., Курлапова Л.Д., Хромых Н.Н., Рубцова Т.Е., Бакштанский Э.Л., Митешова Т.С., Волкова А.Б., Платонова Н.А., Катышкова Т.И., Полуяктов В.Ф., Копыленко Л.Р. Экспертиза продуктов из гидробионтов	42
Копыленко Л.Р. История совершенствования способов консервирования икры осетровых рыб.	45
Немцев С.В. Деацетилирование хитина в гомогенных условиях.	59
Новикова М.В., Абрамова Л.С., Родина Т.В. Комплексное использование морского гребешка	69
Новикова М.В. Обоснование ресурсосберегающей технологии переработки беспозвоночных и отходов их разделки.	76
Подкорытова А.В., Ковалева Е.А. Водорослевые биогели – основа для приготовления пищевых продуктов лечебно-профилактического назначения	83
Репина О. И., Муравьева Е. А., Подкорытова А.В. Динамика химического состава промысловых бурых водорослей Белого моря	93
Сидоров Н.Н., Белоцерковец В.М., Терентьев В.А. Экструзионные продукты с биологически активными добавками из гидробионтов	100
Харенко Е.Н., Сытова М.В. Особенности фракционного и жирнокислотного состава липидов амурских осетровых рыб	103
Хромых Н.Н., Копыленко Л.Р., Катышкова Т.И. Алифатические и полиароматические углеводороды в гидробионтах Северного и Каспийского бассейнов	110
2. БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ДОБАВКИ	115
Боева Н.П., Сидоров Н.Н., Белоцерковец В.М., Шатилова Ю.А. Использование эфирных масел для стабилизации концентрата ПНЖК	115
Быкова В.М., Кривошеина Л.И., Ежова Е.А., Глазунов О.И., Панов К.Н. Биологически активные добавки на основе хитозана: получение, применение	118
Новикова М.В., Беседина Т.В., Рехина Н.И. Сравнительная характеристика биологически активных добавок из гидробионтов и отходов их разделки	124
Новикова М.В. Применение мидийного гидролизата в терапевтических и косметических целях	134
Подкорытова А.В. Обоснование использования морских бурых водорослей в качестве источника йода и других биологически активных веществ.	136
Сидоров Н.Н., Боева Н.П., Белоцерковец В.М., Макарова А.М., Шатилова Ю.А. Коноплянников А.Г. Разработка технологии биологически активной добавки “Концентрат-ω3”. Изучение ее биологической активности	143

3. СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ОТРАСЛЕВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ	149
Копыленко Л.Р, Рубцова Т.Е., Курлапова Л.Д. Разработка и обоснование технологии пастеризованной икры лососевых рыб	149
Корязова И.Л., Копыленко Л.Р. Исследование влияния активности протеиназ овулировавшей икры на процесс ее обесклеивания	164
Платонова Н. А., Курлапова Л.Д. , Рубцова Т.Е. Исследование динамики показателей качества и безопасности рыбы горячего копчения, упакованной под вакуумом	170
Слапогузова З.В. Исследование бактерицидных свойств копильного препарата “ВНИРО”	175
Харенко Е.Н., Фонарева Т.А. Некоторые аспекты решения проблемы установления норм естественной убыли продукции из гидробионтов при хранении и транспортировке	180
4. КОРМОВЫЕ ПРОДУКТЫ	182
Боева Н.П. Состояние и перспективы развития производства кормовой муки из гидробионтов	182
Боева Н.П., Терентьев В.А., Сергиенко Е.В. Разработка низкотемпературной технологии производства рыбной кормовой муки	190
Боева Н. П., Бредихина О. В., Бочкарев А. И., Шкода Е. И. Изучение возможности концентрирования рыбных подпрессовых бульонов способом ультрафильтрации на металлокерамических мембранах	195
Боева Н. П., Бредихина О. В., Бредихин С. А., Бочкарев А. И. К вопросу об утилизации вторичных сырьевых ресурсов рыбной отрасли	201
Рефераты	204

Contents

History of development of the VNIRO technological researches	5
Abramova L.S. The basic directions in the VNIRO technological researches	9
1. RESEARCH OF RAW MATERIAL. TECHNOLOGY OF FOODSTUFF	17
Bykova V.M., Bykov V.P., Krivosheina L.I., Radakova T. N., Groisman M.Y., Glazunov O.I. The main directions in complex use of krill.	17
Bykova V.M., Krivosheina L.I., Ezhova E.A., Glazunov O.I., Panov K.N. Modern achievements and perspectives in the chitin and chitosan studies	33
Kirichenko S.G., Kurlapova L.D., Khromych N.N., Rubtsova T.E., Bakshtanskiy E.L., Miteshova T.S., Volkova A.B., Platonova N.A., Katyshkova T.I., Polujaktov V.F., Kopylenko L.R. Valuation of products from hydrobionts	42
Kopylenko L.R. History of perfection of sturgeon caviar conservation methods.	45
Nemtsev S.V. Deacetylation of chitin at homogenous conditions.	59
Novikova M.V., Abramova L.S., Rodina T.V. Complex use of sea scallop	69
Novikova M.V. Substantiation resource-saving processing technologies of invertebrates and waste products of their dressing.	76
Podkorytova A.V., Kovaleva E.A. Biogels from brown seaweed – the basis for preparation of foodstuff of treatment-and-prophylactic assignment	83
Repina O.I., Muravjeva E.A., Podkorytova A.V. Dynamics of chemical composition of commercial brown seaweeds of the White Sea	93
Sidorov N.N., Belotserkovets V.M., Terentev V.A. Extrusion products with biologically active additive from hydrobionts.	100
Kharenko E.N., Sytova M.V. Peculiarities of fractional and fatty acid composition of lipids of Amur sturgeon fishes	103
Khromych N.N., Kopylenko L.R., Katyshkova T.I. Aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in the hydrobionts of the Northern and Caspian basins.	110
2. BIOLOGICALLY ACTIVE ADDITIVES	115
Boeva N.P., Sidorov N.N., Belotserkovets V.M., Shatilova J.A. Application of essential oils for stabilization of concentrate of fatty acids	115
Bykova V.M., Krivosheina L.I., Ezhova E.A., Glazunov O.I., Panov K.N. Biologically active additives based on chitosan	118
Novikova M. V., Besedina T.V., Rekhina N.I. Comparative characteristics of biologically active additives from hydrobionts and waste products of their dressing.	124
Novikova M.V. Use of mussel hydrolysate in therapeutic and cosmetic purposes	134
Podkorytova A.V. Substantiation of the use of brown seaweeds as the source of iodine and other biologically active substances	136
Sidorov N.N., Boeva N.P., Belotserkovets V.M., Makarova A.M., Shatilova Yu.A., Konoplyannikov A.G. Development of technology for obtaining biologically active additive “Concentrate- ω 3”. Studies of its biological activity	143

3. PERFECTION OF BRANCH TECHNOLOGIES	149
Kopylenko L.R., Rubtsova T.E., Kurlapova L.D. Development and substantiation of the technology of pasteurized caviar of salmon fishes.	149
Koryazova I.L., Kopylenko L.R. Research of influence of proteinase activity of ovulated eggs on the process of their unstickiness.	164
Platonova N.A., Kurlapova L.D., Rubtsova T.E. Study of changes in the parameters of quality and safety of vacuum packed hot smoked fish.	170
Slapoguzova Z.V. Studies of antibacterial properties of the “VNIRO” smoking liquid.	175
Kharenko E.N., Fonareva T.A. Some aspects of the decision of the problem of the establishment of natural losses of production norms from hydrobionts during storage and transportation.	180
4. FODDER PRODUCTS	182
Boeva N.P. Conditions and prospects for the development of production of feeding meal from hydrobionts.	182
Boeva N.P., Terentev B.A., Sergienko E.V. Development of the low-temperature “know-how” for feeding fish meal.	190
Boeva N.P., Bredikhina O.V., Bochkarev A.I., Shkoda E.I. Study of the Possibility of fish stickwater concentrate by ultrafiltration.	195
Boeva N.P., Bredikhina O.V., Bredikhin S.A., Bochkarev A.I. On the problem of utilization of secondary raw material sources in fisheries.	201
Abstracts	204

Труды ВНИРО. Том 143

**Прикладная биохимия
и технология гидробионтов**

Заведующая редакцией *Г.П. Короткова*

Редактор *Е.П. Яковлева*

Корректор *Е.Н. Гаврилова*

Художественный редактор *Е.Э. Дятлова*

Технический редактор *М.М. Кузнецов*

Компьютерная верстка *И.И. Алиевой*

Подписано в печать 05.03.2004.

Печ. л. 28. Формат 60×84 1/8.

Тираж 300. Заказ № .

Издательство ВНИРО

107140, Москва, ул. Верхняя Красносельская, 17

Тел.: (095) 264-65-33

Факс (095) 264-91-87