

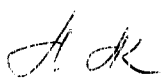
**Инновационный Евразийский университет
Факультет Магистерского и второго высшего образования
Кафедра «Прикладная биотехнология»**

УДК 664.95

**Магистерская диссертация
6N0701 «Биотехнология»**

**Изучение влияния стартовых культур микроорганизмов на процесс
ферментации рыбного фарша**

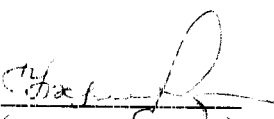
Магистрант



(подпись, дата)

Н.К. Жанузакова

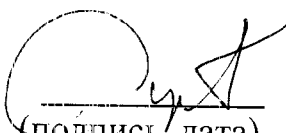
**Научный руководитель
к.т.н., доцент**



(подпись, дата)

Н.К. Ахметова

**Допущена к защите
Зав. кафедрой
«Прикладная биотехнология»,
канд. техн. наук, профессор**



(подпись, дата)

М.С. Омаров

Павлодар 2009

Содержание

Реферат	5
Нормативные ссылки	6
Термины и определения	7
Справка о патентном поиске	9
Введение	17
1 ХАРАКТЕРИСТИКА РЫБНОГО СЫРЬЯ	19
1.1 Морфологическая характеристика и классификация рыб	19
1.2 Посмертные изменения в тканях рыбы	22
1.3 Микробиология рыбы и рыбных продуктов	25
1.4 Химический состав и пищевая ценность рыбы и рыбных продуктов	30
2 ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА РЫБНОГО ФАРША	41
2.1 Сырье для производства рыбного фарша	41
2.2 Добавки, используемые в производстве рыбного фарша	42
2.3 Классификация рыбного фарша в зависимости от способа стабилизации	44
3 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СТАРТОВЫХ КУЛЬТУР, МОЛОЧНОКИСЛЫХ И БИФИДОБАКТЕРИЙ В ПРОЦЕССЕ ПРОИЗВОДСТВА РЫБНОГО ФАРША	48
4 ОРГАНИЗАЦИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	55
4.1 Схема проведения экспериментов	55
4.2 Объекты и методы исследований	55
4.2.1 Объекты исследований	55
4.2.2 Методы отбора проб и методы исследований	55
5 ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СТАРТОВЫХ КУЛЬТУР МИКРООРГАНИЗМОВ НА ПРОЦЕСС ФЕРМЕНТАЦИИ РЫБНОГО ФАРША	65
5.1 Характеристика объектов исследования	65
5.1.1 Рыбный фарш и факторы, влияющие на его качественные показатели	65
5.1.2 Стартовые культуры как объект исследования	76
5.2 Кинетика и особенности ферментации	77
ВЫВОДЫ	84
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	85

Реферат

В последнее время в общемировом вылове возросла доля мелких рыб и рыб пониженной товарной ценности, малопригодных для производства высококачественных пищевых продуктов. В то же время нельзя не отметить, что мелкие, частичковые рыбы содержат большое количество полноценных белков.

Выход из создавшегося положения можно найти путем разработки и применения новых технологий. Прежде всего, это производство рыбного фарша и изготовление на его основе различных кулинарных изделий. Технология производства рыбных пищевых фаршей перспективна и актуальна в свете происходящих перемен в сырьевой базе рыбной промышленности.

Рыбные фарши открывают новые возможности в области рационального использования рыбного сырья. Фаршевая продукция относительно недорогая по сравнению с другими видами рыбных полуфабрикатов, и ее производство дает возможность расширения ассортимента одновременно с созданием продуктов с заданными вкусовыми и биологическими характеристиками.

Анализ патеной и научно-технической литературы свидетельствует о целесообразности использования бактериальных культур и ферментных препаратов при обработке малоценного сырья и в производстве фаршевых продуктов с целью повышения их пищевой и биологической ценности. Использование штаммов дрожжей и мицелиальных грибов в производстве ферментированных рыбных продуктов обуславливает формирование ряда вкусоароматических характеристик. Это объясняется тем, что плесневые грибы и дрожжи синтезируют липолитические и протеолитические ферменты, которые принимают участие в ароматообразовании, а также ускорении процесса созревания.

Целью данной работы является изучение влияния стартовых культур микроорганизмов на процесс ферментации рыбного фарша.

В соответствии с поставленной целью определены следующие задачи исследований:

- провести анализ научно-технической и патентной литературы в области разработки технологии пищевого ферментированного рыбного фарша;
- дать характеристику культурам микроорганизмов, используемых в производстве рыбных продуктов;
- обосновать выбор стартовых культур микроорганизмов для использования в производстве ферментированного пищевого рыбного фарша;
- изучить влияние стартовых культур микроорганизмов на процесс ферментации.

В результате проведенных теоретических и экспериментальных исследований:

- обоснован выбор стартовых культур микроорганизмов для использования в производстве ферментированного пищевого рыбного фарша;
- изучено влияние вида и дозы внесения стартовых культур микроорганизмов на процесс ферментации рыбного фарша;

Нормативные ссылки

В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:

- ГОСТ 7630-96. «Рыба, морские млекопитающие, морские беспозвоночные, водоросли и продукты их переработки. Маркировка и упаковка»;
- ГОСТ 1368-2003. «Рыба всех видов обработки. Длина и масса»;
- ГОСТ 814-96. «Рыба охлажденная. Технические условия»;
- ГОСТ 1168-86. «Рыба мороженая. Технические условия»
- ГОСТ 3948-90. «Филе рыбное мороженое. Технические условия»
- ГОСТ 24896-81. «Рыба живая. Технические условия»
- ГОСТ 7631-85. «Рыба, морские млекопитающие, морские беспозвоночные, водоросли и продукты их переработки. Правила приемки, органолептические методы оценки качества, методы отбора для лабораторных испытаний»
- ГОСТ 2874-82 «Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством»
- ГОСТ 29229-91 (ИСО 835-3-81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Пипетки градуированные со временем ожидания 15 с.
- ГОСТ 30519-97 Продукты пищевые. Метод выявления бактерий рода *Salmonella*.
- ГОСТ 30538-97 Продукты пищевые. Методика определения токсичных элементов атомно-эмиссионным методом.
- ГОСТ 26930-86 Сырье и продукты пищевые. Методы определения мышьяка.
- ГОСТ 26931-86 Сырье и продукты пищевые. Методы определения меди.
- ГОСТ 26932-86 Сырье и продукты пищевые. Методы определения свинца.
- ГОСТ 26933-86 Сырье и продукты пищевые. Методы определения кадмия.
- ГОСТ 26934-86 Сырье и продукты пищевые. Методы определения цинка.
- ГОСТ 28498-90 Термометры жидкостные стеклянные.

Термины и определения

В настоящей диссертации использованы следующие термины и определения:

1. биотехнология – это использование культур клеток микроорганизмов, животных и растений, метаболизм и биосинтетические возможности которых обеспечивают выработку специфических веществ;
2. ферменты - сложные глобулярные белки, состоящие из одной или нескольких полипептидных цепей;
3. ингибиторы - вещества, ограничивающие рост корешков и действие ферментов;
4. гидролиз - реакция расщепления органических соединений с присоединением воды и образованием двух и более соединений;
5. фильтрование- процесс разделения суспензий с помощью пористой перегородки, пропускающей жидкость и удерживающей взвешенные в ней;
6. дрожжи- грибы, не образующие мицелия;
7. бифидус-факторы - вещества, стимулирующие развитие бифидофлоры;
8. вкус - важный аспект качества пищи, который характеризуется определенными химическими веществами, присутствующими в продукте и появляющимися при его обработке – при взаимодействии химических компонентов и/или действии заквасок и их ферментов;
9. гидролизат - раствор, образующийся при химическом или ферментативном гидролизе полимера, клеточного экстракта или культуры;
10. лактоза - молочный сахар, дисахарид, образованный остатками Д-галактозы и Д-глюкозы;
11. микрофлора - совокупность микроорганизмов, обитающих в той или иной среде;
12. микроэлементы - элементы, требующиеся клеткам в микродозах;
13. молочнокислые бактерии - бактерии, вызывающие молочнокислое брожение;
14. микробный синтез - синтез сложных органических соединений, осуществляемый микроорганизмами;
15. стабилизаторы пищевых продуктов - вещества, замедляющие процессы разрушения пищевых продуктов;
16. технология – совокупность методов обработки какого-либо сырья в процессе получения некой продукции;
17. штамм - культуры микроорганизмов одного вида, выделенные из одного или разных источников в разное время;
18. ингредиент - вещество любого происхождения, входящее в состав пищевых продуктов и присутствующие в готовом продукте в исходном или измененном виде;
19. маркировка – информация, наносимая изготовителем (упаковщиком) на потребительскую тару (упаковку), этикетки, ярлыки, листы – вкладыши и т.п.;

20. биологическая ценность — это показатель качества пищевого белка, отражающий степень соответствия его аминокислотного состава потребностям организма в аминокислотах для синтеза белка;

21. биологическая эффективность — показатель качества жировых компонентов, отражающих содержание в продуктах полиненасыщенных жирных кислот (ПНЖК);

22. физиологическая ценность — способность компонентов рыбы активизировать деятельность основных систем организма с помощью физиологически активных веществ;

23. органолептическая ценность — способность веществ рыбы или рыбопродуктов воздействовать на органы чувств человека и вызывать восприятие органолептических свойств: внешнего вида, цвета, консистенции, вкуса и запаха, — что тесно связано с усвояемостью продукта.

СПРАВКА
об исследовании объекта поиска
по патентной и научно - технической литературе

Тема магистерской диссертации - Изучение влияния стартовых культур микроорганизмов на процесс ферментации рыбного фарша.

Глубина патентного поиска - с 1999 по 2009 г.г.

Раздел 1. Поиск проведен по следующим материалам, изученным в ходе выполнения магистерской диссертации

Таблица 1

Предмет поиска	Страна поиска	Классификационные индексы	По фонду какой организации проведен поиск	Научно-техническая документация, дата публикации, выходные данные с указанием пределов просмотра	Патентная документация, наименование патентного бюллетеня, журналов, номера и дата их публикации с указанием пределов просмотра
1	2	3	4	5	6
Способ производства рыбного фарша	Казахстан, РФ	A 23 B 4/22 A 23 L 1/325	Патентный фонд Павлодарского филиала РНТБ, библиотека ИнЕУ, поисковые системы fips.ru, kazpatent	Пищевая и перерабатывающая промышленность Республики Казахстан, №1-6, 2000-2008, № 1-4, 2000. Пищевая промышленность (2000-2008 гг)	Официальный патентный бюллетень Республики Казахстан «Өнеркәсіп меншігі – Промышленная собственность» (2000-2008 гг) Реферативный журнал «Химия» (2000-2008 гг)

Раздел 2. Патентная документация, изученная в ходе проведения патентного поиска и содержащая аналоги

Таблица 2

Предмет поиска	Выявленные аналоги			
	Страна выдачи, вид и номер охранного документа, классификационный индекс	Заявитель с указанием страны, номер заявки, дата приоритета, конвенционный приоритет, дата публикации	Сущность заявленного технического решения и цели его создания	Возможность использования технического решения или причина отказа от использования в разрабатываемом объекте техники
1	2	3	4	5
Способ производства рыбного фарша	РФ Патент №2287304 A23L 1/325 A23 L 1/20	Дата подачи заявки: 2001.01.09 Опубликовано: 2003.12.10 Авторы: Богданов В.Д.; Величковская Н.В.	Рыбу разделяют, отделяют мясо рыбы от кожи и костей, измельчают, вносят сахар, добавляют протеолитический ферментный препарат и молочнокислые бактерии, перемешивают, полученную фаршевую смесь подвергают ферментации, после чего фасуют и замораживают. В качестве протеолитического ферментного препарата используют комплексный ферментный препарат из внутренностей краба, который берут в количестве 3-5 %. В качестве	Изобретение может быть использовано в разрабатываемом объекте техники.

			молочнокислых бактерий используют закваску, содержащую мезофильные стрептококки. При этом закваску вносят в количестве 0,1-0,3 %. Ферментацию проводят при 30-35 °С Продолжительность процесса ферментации 20-30 мин. Техническое решение позволяет улучшить структурные свойства и вкусоароматические характеристики фаршевой системы	
Способ стабилизации замороженного рыбного фарша	Патент RU №2021728, А 23 В 4/22	Дата подачи заявки: 2001.01.09 Опубликовано: 2003.12.10 Авторы: Сагындыкова София Зулхарнаевна, Шигаева Майя Хаметджиновна, Мухсанов Абулхаир Мутсевич, Шауданов Амиржан Касимович	Изобретение относится к рыбной и пищевой промышленности и может быть использовано при производстве кулинарных изделий из рыбного фарша, в частности при его хранении Техническим результатом изобретения является повышение стабилизирующего эффекта и расширение ассортимента рыбного сырья	Изобретение не может быть использовано в разрабатываемом объекте техники.
Способ производ	Патент RU 6A231_1/32	Дата подачи заявки:	Известны технологии	Изобретение не может быть

ства пищевог о рыбного фарша	5	1996.03.18 Опубликовано: 1998.01.20 Автор(ы): Денисова С.А.; Казимирчик СВ.; Шевченко В.В.	приготовления рыбных фаршей с использованием различного рода добавок, обогащающих минеральный состав изделий и их пищевую ценность, а также улучшающих технологические свойства, и увеличивающие сроки хранения рыбных фаршей и изделий из них Наиболее близким к изобретению является способ производства пищевого рыбного фарша, закрывающийся в разделке рыбного сырья на филе, его измельчении и смешивании с пищевой добавкой в виде тонкоизмельченной морской капусты в количестве 5-20%. Известный способ позволяет несколько улучшить минеральный состав и пищевую ценность готовых изделий за счет использования биологически активных веществ, входящих в состав морской капусты.	использовано в разрабатываемом объекте техники.
--	---	--	---	---

			Вместе с тем широкое применение этого способа ограничено сырьевыми возможностями использования морской капусты, а также наличием специфического вкуса у изделий с этой добавкой. Указанные недостатки преодолеваются в предлагаемом способе производства пищевого рыбного фарша, в котором в качестве добавки, улучшающей технологические свойства и повышающей пищевую ценность изделий, используется чешуя рыбы. В зависимости от вида чешуя составляет до 4 % массы целой рыбы. На рыбообрабатывающих и предприятиях массового питания накапливается значительное количество чешуи рыбы, являющейся источником ценных питательных веществ.	
--	--	--	---	--

Раздел 3. Научно - техническая литература, изученная в ходе проведения патентного поиска и содержания аналогии

Таблица 3

Предмет поиска	Выявленные аналогии			
	Автор(ы), наименован ие источника информации	Место и орган издания, год, выпуск, том, страница	Сущность технического решения и цели его создания, включая его название и приведение чертежей к отчету о поиске	Возможность использования технического решения или причина отказа от использования в разрабатываемом объекте техники
Способ производст ва (стабилиза ции) рыбного фарша	Д-р техн. наук, проф. Л. В. Антипова, И.Н. Толпыгина	Воронежская государствен но- технологичес кая академия, Оригинал: "Мясная индустрия" №4, 2002 год	Механизм действия энзимов состоит в связывании молекул белка, что можно использовать для реструктурирования сырья. Эффективность использования энзима зависит от степени взаимодействия между молекулами белков. Трансглютаминаза способствует образованию поперечных связей между молекулами белка. Пример использования - замена фарша как связующего звена между двумя пластами мяса (например склеивание 2-х кусков плоской обезжиренной говяжьей грудинки).	Не может быть использовано в разрабатываемом объекте техники.

ВЫВОДЫ

о проведении патентно-информационных исследований
в ходе выполнения магистерской диссертации

на тему «Изучение влияния стартовых культур микроорганизмов на процесс ферментации рыбного фарша»

Глубина патентного поиска - с 1999 по 2009 г.г.

1. Достигнута ли цель поиска информации, которая была поставлена перед началом проведения патентных исследований? Если цель достигнута, то по какой причине?

Цель достигнута

2. Какие из выявленных аналогов наиболее прогрессивны?

Патент № 4943290/13, А 23 В 4/22

3. Какие из выявленных аналогов целесообразно использовать в разрабатываемом объекте техники?

Патент № 4943290/13, А 23 В 4/22; №2287304, А23L 1/325 А23 L 1/20

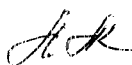
4. Какие выявлены ведущие советские и зарубежные фирмы, разрабатывающие и выпускающие серийно объекты техники, подобные тому, который разрабатывается в ходе магистерской диссертации?

Не выявлены

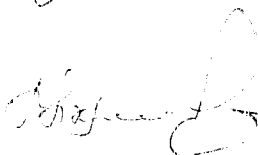
5. Целесообразно ли оформлять заявочные материалы на изобретение по разрабатываемому объекту техники?

Целесообразно

Магистрант
Руководитель магистерской
диссертации



Н.К.Жанузакова



Н.К. Ахметова

ВВЕДЕНИЕ

Главными целями развития пищевой промышленности является производство высококачественных продуктов питания из отечественного сырья и улучшение ассортимента.

Рыбная промышленность является важной составной частью пищевой промышленности Республики Казахстан (РК). Природные условия нашей республики позволяют удовлетворить потребность населения в рыбопродуктах, которые по расчетам специалистов составляют 272 тыс. тонн в год.

По количеству и площади рыбохозяйственных водоемов РК занимает среди стран СНГ второе место после Российской Федерации. Ихтиофауна трех рыбохозяйственных водоемов (Алакольского, Бухтарминско-Зайсанского и Балкашского) представлена частиковыми рыбами (лещ, щука, сазан, судак, окунь и др.). Частиковые рыбы обладают пониженной товарной ценностью по сравнению с осетровыми (Каспийский рыбохозяйственный водоем). Эти обстоятельства обусловили первичную переработку рыбного сырья и, как следствие, ограниченный ассортимент рыбопродуктов: рыба горячего и холодного копчения, рыба мороженая, филе и, в редких случаях, рыбные консервы.

Наряду с этим, в последнее время в общем объеме улова возросла доля мелких рыб и рыб пониженной товарной ценности, малопригодных для производства высококачественных пищевых продуктов по традиционным технологиям. В целом, это привело к уменьшению потребления рыбы и рыбопродуктов на душу населения. Так, по данным Агентства РК по статистике потребление рыбы и рыбопродуктов на душу населения составило 2,9 кг в год при рекомендуемых нормах - 23,7 кг.

Выход из сложившейся ситуации можно найти путем разработки и применения новых технологий. В первую очередь, это производство рыбного фарша, который служит основой различных рыбных полуфабрикатов, рыбных колбасных изделий и др. Производство рыбного фарша относится к новейшим процессам переработки рыбы, открывающим новые возможности в области рационального использования рыбного сырья, особенно малоценного. Это обстоятельство обуславливает целесообразность разработки новых видов пищевых рыбных фаршей.

Производство рыбного фарша открывает новые возможности в области рационального использования рыбного сырья. Фаршевая продукция относительно недорогая по сравнению с другими видами рыбных продуктов, ее производство дает возможность расширения ассортимента.

Преимущества производства рыбного фарша следующие:

возможность обработки разнообразных видов рыбы, в том числе непригодных для филетирования на механизированных линиях;

- высокий выход готовой продукции (40-60 %), тогда как при филетировании рыбы он составляет 28-33 %;

- рациональное использование рыбного сырья;

- снижение трудоемкости обработки рыбы благодаря большим

возможностям механизации и автоматизации процессов производства фарша;

- возможность производства разнообразных пищевых продуктов на основе рыбного фарша.

Промышленное производство мороженого рыбного фарша возникло в Японии в 60-х годах. Вначале производство фарша осуществлялось на береговых предприятиях, а с 1967 года его стали производить и в море. Помимо особенностей, связанных с традиционными требованиями японского рынка при производстве рыбного фарша, большие трудности были связаны с расходом питьевой воды и значительными потерями мышечных белков во время промывки фарша. В связи с этим долгое время европейские страны не проявляли заинтересованности в производстве рыбного фарша. Лишь модификация технологии, заключающаяся в уменьшении расхода питьевой воды, и разработка новых способов производства вызвали в конце 60-х годов значительный интерес к технологии производства рыбного фарша во многих научно-исследовательских центрах и на промышленных предприятиях. Важным стимулом развития этого производства в мире была растущая доля в морских уловах так называемых малоценных рыб, а также повышение цен на традиционное рыбное сырье. В таких странах как Япония, США, Польша, Россия и др. более половины всего улова рыбного сырья направляется на производство фарша.

Анализ результатов патентно-информационных исследований свидетельствует о целесообразности использования для стабилизации рыбного фарша стартовых культур микроорганизмов [39]. Известные технические решения в качестве основного сырья для производства рыбного фарша предусматривают использование океанической рыбы. Основным объемом улова рыб в РК составляют пресноводные рыбы.

В связи с этим проведение исследований по изучению влияния стартовых культур микроорганизмов на процесс ферментации фарша, полученного из частиковых рыб внутренних водоемов РК представляет не только научный, но и практический интерес.

В соответствии с поставленной целью определены следующие задачи исследований:

- провести анализ научно-технической и патентной литературы в области разработки и совершенствования технологии пищевого ферментированного рыбного фарша;
- дать характеристику культурам микроорганизмов, используемых в производстве рыбных продуктов;
- обосновать выбор стартовых культур микроорганизмов для использования в производстве ферментированного пищевого рыбного фарша;
- изучить влияние стартовых культур микроорганизмов на процесс ферментации рыбного фарша.

1 ХАРАКТЕРИСТИКА РЫБНОГО СЫРЬЯ

1.1 Морфологическая характеристика и классификация рыб

Рыба — один из важнейших и многочисленных источников пищи, в том числе незаменимых компонентов питания. Ее используют для приготовления разнообразных пищевых продуктов, получения ряда ценных лечебных, кормовых и технических продуктов. Такое комплексное и разностороннее использование рыбы основано на том, что отдельные части ее тела имеют различные строение и химический состав. Размеры, химический состав и пищевая ценность рыбы зависят от ее вида, возраста, пола, физиологического состояния и условий обитания.

Рыба является самой древней и многочисленной группой позвоночных животных, обитающих в воде.

В ихтиологии (науке о рыбах) принята система классификации, согласно которой рыбы в зависимости от строения скелета делят на два класса: *хрящевые* и *костные* рыбы. Последние делятся на рыбы *настоящие костистые* (сельдевые, тресковые, окуневые и др.) и *хрящекостные* (осетровые). В пределах указанных классов рыб по анатомическим и морфологическим признакам подразделяют на подклассы, отряды, подотряды, семейства, подсемейства, роды и виды [1].

В товароведной практике рыб классифицируют по семействам и видам. Вид является основной систематической единицей в животном мире. Видом называют совокупность очень похожих друг на друга по внешним анатомическим и биологическим признакам особей, которые обладают сходными признаками, передаваемыми по наследству и всегда отличающими данный вид от близких видов.

В торговле и промышленности сохранился термин «частиковая рыба» - так называют рыб, вылавливаемых сетями с частыми ячейками. При этом различают частик крупный (судак, сазан, щука, лещ, сом и др.) и мелкий (плотва, густера, окунь, ерш и другие рыбы, относящиеся к мелочи 2 и 3 группы).

В зависимости от условий обитания и образа жизни рыбы делят на следующие виды. Морские рыбы обитают и нерестятся в морях и океанах. Различают рыбы пелагические, обитающие в толще воды (сельдь, сардина, скумбрия, тунец и др.); придонные и донные, обитающие на дне или у дна (треска, камбала, пикша, палтус, морской окунь и др.). Рыбы подразделяют также на стайные (треска, атлантические и тихоокеанские сельди, килька, ставрида, сардина, кефаль и др.), временно стайные, объединяющиеся в стаи в период нереста (некоторые виды океанических рыб), и рассеянные, ведущие одиночный образ жизни (камбала, акулы).

Пресноводные рыбы постоянно живут и нерестятся в пресной воде (стерлядь, налим, форель, толстолобик и др.).

Проходные рыбы живут в морях, но на нерест уходят в реки (осетровые, кроме стерляди, лососевые и др.), или наоборот, живут в пресной воде, а для икрометания заходят в моря и океаны (угорь).

Полупроходные рыбы обитают в опресненных участках морей перед устьями рек, а на нерест и зимовку уходят в верховья рек (сазан, судак, сом и

др.).

Рыбу характеризуют по следующим признакам:

- по *размеру или массе* — крупная, средняя, мелкая;
- по *сезонам (времени) лова* — весеннего, весенне-летнего, летнего, летне-осеннего, осеннего, зимнего лова;
- по *физиологическому состоянию* — питающаяся, жирующая или нагульная, преднерестовая, отнерестившаяся;
- по *упитанности*, судя по внешнему виду рыбы, - хорошо упитанная, средней упитанности, тощая;
- по *содержанию жира в мясе* (в момент лова) — нежирная до 2 % жира (тресковые, окуневые, щука и др.); средне жирная — до 8 % жира (зубатка полосатая, зубатка пятнистая, карповые, некоторые лососевые, камбаловые и др.); жирная — от 8 до 15 % жира (осетровые, лососевые и др.); очень жирная -- более 18 % жира (угорь, минога, сельди и др.);
- по *содержанию белка* условно подразделяют на рыбу с низким количеством белка — от 13 до 16 % (мойва, минога, макрос); рыбу со средним количеством белка — от 17 до 20 % (салака, сардина, севрюга, сельди, сиг, хариус, щука и др.); рыбу с высоким содержанием белка — от 21 до 23 % (кета, тунец, горбуша, семга и др.);
- по *половой принадлежности* — самцы и самки;
- по *характеру питания* — хищная (поедающая других рыб); питающаяся планктоном или бентосом; травоядная;
- по *районам обитания и добычи* — например, лещ каспийский, аральский, азовский;
- по *способам лова* — траловая рыба (добываемая тралом), сетная, неводная.

Все эти признаки в той или иной мере характеризуют пищевые достоинства рыбы, ее возможную стойкость при хранении и пригодность для выработки различных видов рыбной продукции [2].

Среди огромного многообразия объектов водного промысла большое значение имеют морские беспозвоночные — ракообразные, моллюски, иглокожие, а также морские водоросли и морские млекопитающие.

К *ракообразным* относятся крабы, креветки, криль, лангусты и омары.

В *группу моллюсков* входят двустворчатые моллюски (мидии, устрицы, морские гребешки) и головоногие моллюски (кальмары, осьминоги).

К *иглокожим* относятся трепанги, кукумарии, морские ежи и морские огурцы, звезды, представляющие собой весьма многочисленную группу обитателей Мирового океана.

Из многих *водорослей* наибольшее промысловое значение имеют бурые и красные водоросли. К бурым водорослям относится ламинария, или морская капуста.

Морские млекопитающие представлены китами, дельфинами, моржами и тюленями, из которых получают жир, кожу, мех; они направляются на кормовые и пищевые цели.

Для правильного использования и переработки рыбного сырья

необходимо знать его свойства: строение тела рыбы и соотношение размеров и масс отдельных его частей и органов, физические свойства и химический состав, а также особенности входящих в состав рыбы белков, липидов и других веществ. Рыба — скоропортящееся сырье, поэтому важно также знать характер изменений, происходящих в ней после смерти, обуславливающий их причины. Туловищные мышцы вместе с прилегающими к ним рыхлой соединительной и жировой тканями составляют в основном так называемое *мясо рыбы*.

Соединительная ткань рыб в основном рыхлая. Она представляет собой тончайшие коллагеновые и в меньшей мере эластиновые волокна, заполняющие промежутки между всеми тканями и органами тела. Эта ткань участвует в образовании жировой и мышечной тканей, сухожилий, кожи, слизистых оболочек и т. д. Незначительное количество в рыбе соединительной ткани, которой приблизительно в 5 раз меньше, чем в мясе убойных животных, а также особенности ее строения и состава делают пищу из рыбы нежной, сочной, легкоусвояемой.

Мышечная ткань расположена симметрично по обе стороны от позвоночника в виде двух спинных и двух брюшных мышц. Спинные и брюшные мышцы по всей длине тела в поперечном направлении состоят из отдельных — миомеров.

Пищевая и вкусовая ценность рыбы во многом зависит от степени развития *жировой ткани*, которая представляет собой ячейки, образованные соединительнотканными белками и заполненные жиром. Распределение жировой ткани зависит от вида рыб: у одних она развита под кожей (сельдевые), у других — в толще мышц (осетровые), у третьих — в некоторых внутренних органах (тресковые). Для более полного представления о полезных свойствах рыбы целесообразно рассмотреть физико-химические характеристики гидробионтов [1].

Физические свойства рыбы. При решении многих вопросов приема, перевозки, хранения и обработки рыбы необходимо знать ее физические свойства — форму и размеры тела, плотность и насыпную, или объемную, массу, угол естественного откоса, угол скольжения и коэффициент трения на поверхностях из различных материалов, термические и другие характеристики.

Форма тела. Различают следующие основные формы тела рыб:

- *торпедообразная* (или *веретеновидная*) - туловище рыбы имеет вид веретена, утолщенного спереди, сильно утонченного сзади и слегка сжатого с боков (акулы, тунцы, лососевые, тресковые, сельдевые);
- *стреловидная* — тело удлиненное, равномерной высоты, спинной и анальный плавники отнесены далеко назад (щука, сайра, сарган);
- *уплощенная (плоская)* — тело сильно сжато с боков или сверху и соответственно высокое и узкое (лещи, камбалы) или, напротив, очень низкое и широкое (скаты);
- *змеевидное* — тело очень длинное, круглое или слегка сжатое с боков, при движении рыбы извивается (угри, миноги).

Размеры. О размере рыбы судят по длине ее тела или массе (навеске). В промышленной и торговой практике длину рыбы принято измерять по прямой

от конца рыла до начала средних лучей хвостового плавника (без учета длины последнего). В некоторых случаях измеряют также полную (абсолютную) длину рыбы — от конца рыла до середины прямой линии, соединяющей концы крайних лучей хвостового плавника (рис. 1).

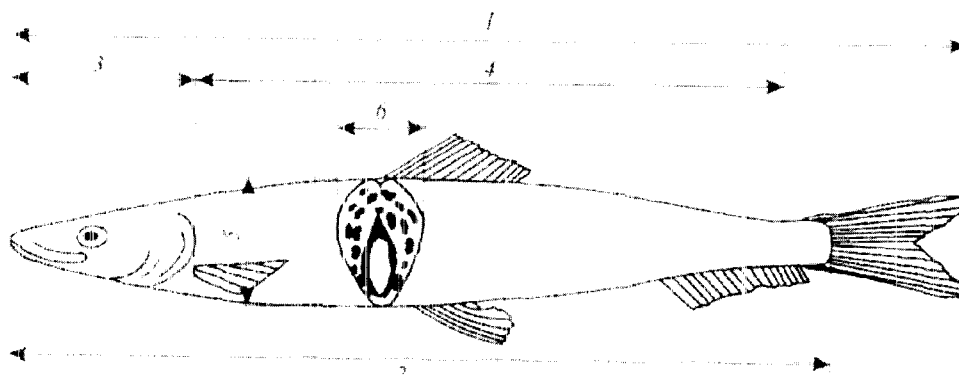


Рисунок 1 - Измерение промысловой длины рыбы:
1 — полная (абсолютная) длина; 2 — длина тела;
3 — длина головы; 4 — длина тушки;
5 — наибольшая высота тела; 6 — наибольшая толщина

Кроме линейных размеров большое практическое значение имеет удельная поверхность рыбы, т. е. отношение площади поверхности рыбы к ее объему или массе (выражается соответственно в $\text{см}^2/\text{см}^3$ или $\text{см}^2/\text{г}$). Чем больше удельная поверхность рыбы, тем быстрее происходят ее охлаждение, замораживание, просаливание и прогревание.

Структурно-механические свойства. Важным показателем качества рыбы является консистенция ее мяса, которая определяется совокупностью его физико-механических свойств: упругостью, эластичностью, пластичностью, вязкостью и прочностью. Данные свойства обусловлены степенью развития отдельных структурных элементов, составляющих мышечную ткань рыбы (мышечных волокон, миосепт и эндомизия), и силами сцепления между ними, но зависят также и от химического состава мяса рыбы (содержания в нем жира и соотношения между количеством воды и белковых веществ).

Электрические свойства. Разработка новых способов обработки рыбы, связанных с воздействием на нее электрического тока (дефростация и тепловая обработка с помощью токов высокой частоты, электрокопчение), требует знания электрических свойств рыбы. Наиболее изучено пока электрическое сопротивление, т. е. сопротивление тканей рыбы прохождению переменного электрического тока (показатель, обратный электропроводности). Имеются также сведения о диэлектрических свойствах рыбы и рыбных продуктов [2].

1.2 Посмертные изменения в тканях рыбы

После смерти рыбы ее химический состав, физические и структурно-механические свойства меняются. Эти изменения вызываются разрушением всех органических веществ, входящих в ее состав под действием ферментов, находящихся в тканях, а также ферментов микроорганизмов. Особенно серьезные изменения вызывают микроорганизмы, в результате бактериальных

процессов продукт становится непригодным в пищу. Совместный результат действия ферментов и бактерий называют посмертным изменением.

Ферменты тканей рыбы могут быть разделены на ферменты, находящиеся в мышцах (катепсиновый комплекс) и содержащиеся в пищеварительных органах (трипсиновый комплекс). Обе группы относят к ферментам, разрушающим белок до основных его соединений - полипептидов и аминокислот. Ферменты пищеварительных органов имеют большую активность, чем тканевые, и быстрее гидролизуют белок. Продукты, образующиеся в результате распада белка, обладают теми же пищевыми достоинствами, что и нативный белок. Однако структура тканей нарушается, мышцы приобретают мажеобразное состояние, продукты распада белка легко вымываются водой, в результате технологические свойства рыбы снижаются. Вследствие чего труднее осуществлять разделывание и при обработке увеличиваются потери пищевых веществ. Таким образом, ферментативные процессы следует считать нежелательными, и необходимо принимать меры для их предотвращения. Недопустимы и микробиологические изменения, поскольку под воздействием микроорганизмов в тканях образуются дурнопахнущие и токсичные вещества [4].

Посмертные изменения делят условно на три периода: окоченение, автолиз и бактериальное разложение. Фактически все эти процессы протекают одновременно, но с различной скоростью, и по внешним признакам создается впечатление об их последовательности. В некоторых случаях в признаки посмертных изменений включают выделение слизи. Отделение слизи происходит и при жизни рыбы, и ее количество зависит от вида рыбы, условий ее обитания. Накопление слизи на снулой рыбе способствует развитию микроорганизмов, особенно при повышенной температуре.

Окоченение. Окоченением называется такое состояние тканей рыбы, когда они приобретают повышенную упругость, т. е. тело рыбы не сгибается: для того чтобы открыть жаберные крышки или сдвинуть плавники, нужно приложить заметное усилие. При нажатии на спинную мышцу вмятина быстро расправляется.

При жизни любого животного, в том числе и рыбы, происходит обмен веществ и энергии. Аккумулятором энергии в тканях служит животный сахар - гликоген. При его распаде выделяется энергия, используемая организмом для всех его функций. Расходуемый гликоген пополняется при питании.

Гликоген под действием соответствующего фермента разрушается до молочной кислоты с выделением энергии. Поступающий при дыхании кислород превращает часть молочной кислоты снова в гликоген, а часть ее переходит в воду и диоксид углерода.

Рыба, вынутая из воды, погибает от удушья. Отсутствие кислорода прекращает превращение молочной кислоты в гликоген. Сохраняется только ферментативный распад гликогена, выделяемая при этом энергия расходуется на агрегацию двух основных мышечных белков - актина и миозина, с образованием нового белка - актомиозина. По мере расходования гликогена скорость выделения энергии уменьшается и, в конце концов, прекращается. Вся

выделившаяся энергия сосредоточивается в актомиозине, но этот белок неустойчив и вновь распадается на актин и миозин. Процесс образования и распада актомиозина внешне проявляется в сокращении всех мышц тела рыбы, резкого их напряжения - окоченения. Первой причиной этого ферментативного процесса служит распад гликогена, зависящий от температуры. Чем выше температура, тем быстрее завершается распад гликогена и короче период посмертного окоченения.

Из характеристики процесса окоченения следует, что качество сырья в этот период мало отличается от качества только что уснувшей рыбы, пищевая ценность ее не меняется [3].

Автолиз. Автолизом называется процесс изменения мышечной ткани под действием ферментов. Суть автолиза заключается в превращении сложных органических веществ в более простые вещества (белка - в аминокислоты, жира - в жирные кислоты). Все эти вещества являются пищевыми, и ферментативные процессы не отражаются на пищевых достоинствах рыбных продуктов. При некоторых технологических процессах ограниченный ферментативный процесс необходим. Скорость процесса автолиза зависит от температуры, и для увеличения сроков хранения сырья рекомендуется пересыпать его льдом.

Ферментативные процессы развиваются в первую очередь в брюшной полости, что приводит к разрушению мышечной ткани брюшка. Разрушение брюшной ткани (лопанец) ухудшает внешний вид рыбы, вызывает ускорение микробиологических процессов, затрудняет выполнение некоторых технологических операций. Интенсивное развитие автолитического процесса следует считать нежелательным. При оценке качества сырья оно оценивается II сортом [4].

Бактериальное разложение. Является процессом, вызываемым микроорганизмами. Микробы в рыбе могут присутствовать в кишечнике и участвовать в усвоении пищи. В уснувшей рыбе эти микробы ускоряют разрушение ткани внутренних органов. Мышцы живой рыбы - стерильны. В процессе обработки происходит внешнее обсеменение тканей, зависящее от санитарного уровня всего технологического процесса, начиная от вылова до упаковки готового продукта. Наиболее опасна последняя группа, в которой болезнетворные бактерии особенно распространены. Разновидность бактерий в кишечнике определяются видом рыбы и условиями ее питания. Так, у растительноядных рыб, бактерии способствуют разрушению клетчатки, у хищных - они перерабатывают продукты распада белка. Естественный белок, не подвергавшийся ферментативному распаду, практически недоступен для бактерий, и интенсивное развитие микробиологических процессов начинается после частичного автолитического распада тканей. Обнаружить бактериальный процесс в его начальной стадии невозможно, поэтому принимаются меры к уменьшению вероятной возможности загрязнения сырья, полуфабрикатов и готовой продукции, что достигается особым санитарным режимом на производстве [8].

Влияние посмертных изменений на качество сырья. Окоченение характеризуется накоплением и последующим разрушением актомиозина.

Время, за которое образуется максимальное его количество, соответствует продолжительности оковенения. Образование продуктов автолиза за короткое время хранения сырья происходит с постоянной скоростью; образование продуктов гниения зависит от количества бактериальных клеток, находящихся в тканях рыбы. Их количество увеличивается со временем примерно в геометрической прогрессии (рис. 2).

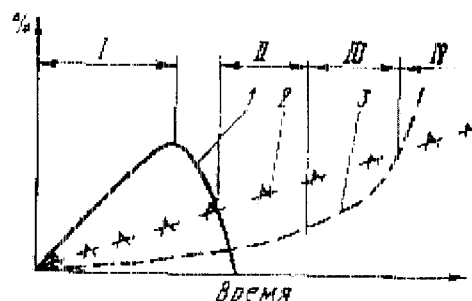


Рис. 2. Схема посмертных изменений:
1 — изменение количества актомизиона; 2 — рост количества продуктов автолиза; 3 — увеличение количества продуктов гниения; сортировка сырья: I — первый, II — второй, III — пищевая, IV — техническая.

Соответственно в этом же темпе и увеличивается количество продуктов их жизнедеятельности. Если изменения скоростей процессов представить на совмещенном графике, то можно установить время, за которое сырье хранится без ухудшения качества. Поступившая на предприятие рыба подвергается основной технологической обработке (нагревание, замораживание). В течение этого времени продолжается развитие посмертных изменений и при нарушении непрерывности потока качество сырья может оказаться ниже требуемого [4].

1.3 Микробиология рыбы и рыбных продуктов

Рыба является ценным пищевым продуктом. В пищу используется морская рыба и рыба пресных водоемов.

Температура тела рыбы существенно зависит от воды, в которой она обитает. Поэтому и микрофлора на поверхности также зависит от этой воды: в теплых морях значительная микроорганизмов приходится на мезофильные микроорганизмы, в умеренных и холодных регионах преобладают психрофильные микроорганизмы.

В воде могут находиться и патогенные микроорганизмы, прежде всего во внутренних водных бассейнах и в прибрежных морских водах из-за сброса неочищенных или плохо очищенных сточных вод. В воду могут попасть кишечные палочки, энтерококки, сальмонеллы и шигеллы, *Clostridium botulinum* [6].

Мясо рыбы по химическому составу близко к мясу животных. Оно содержит много белков, жира и воды, имеет более рыхлую консистенцию, так как в мышцах содержится меньше соединительной ткани, чем в мясе животных. Это способствует более быстрому распространению микроорганизмов в теле

рыбы. Мышечная ткань рыб, как и мясо животных, в обычных условиях содержит микроорганизмы. На поверхности чешуи, жабрах свежевывловленной рыбы обнаруживается микрофлора родов *Pseudomonas*, *Achromobacter*, *Vibrio* (*V. parahaemolyticus*, *V. Alginolyticus*) др. Контаминация рыбы начинается очень быстро после улова, преимущественно психрофильными микроорганизмами. Поэтому рыба — продукт, еще более подверженный порче, чем мясо животных.

Микрофлора свежей рыбы. Мышечный сок и мышечная ткань свежевывловленной рыбы считаются стерильными. Значительное число бактерий обнаруживается в покровной слизистой оболочке, не наружных жабрах и в желудочно-кишечном тракте. Число бактерий на 1 см² поверхности тела рыбы может составлять от 1×10^3 до 1×10^6 .

Степень обсеменения зависит от окружающей среды, географического положения водоема, времени года, орудий лова и ст вида рыбы. Например, в свежей морской рыбе, выловленной тралом, содержится в 10 ... 100 раз больше бактерий, чем в свежевывловленной на удочку. Причиной является завихрение морского грунта (ила) при буксировке трала [5].

На поверхности свежевывловленной морской рыбы содержится больше всего бактерий семейства *Achromobacteriaceae*, которые составляют 60 % всей микрофлоры, из них 35...40 % бактерий относится к роду *Alcaligenes*, 30 % составляют виды *Achromobacter liquefaciens*. Менее 10 % всей естественной микрофлоры на поверхности рыб приходится на следующие роды: *Flavobacterium*, *Micrococcus*, *Vibrio*, *Cornebacterium*, *Bacillus*. Иногда на поверхности рыбы встречаются пигментообразующие бактерии родов *Sarcina*, *Klebsiella*, *Escherichia*, *Enterobacter*, *Citrobacter* или светящиеся виды *Photobacterium phosphoreum*.

Микрофлора пресноводных рыб состоит из психрофильных микроорганизмов родов *Pseudomonas*, *Aeromonas*, *Alcaligenes*, *Flavobacterium*, *Achromobacter*, *Micrococcus*.

Внутренние воды часто загрязнены сточными водами, поэтому пресноводные рыбы могут быть носителями патогенных микроорганизмов, чаще всего сальмонелл и стафилококков. На рыбе могут быть патогенные для рыбы микроорганизмы, которые безопасны для человека, но могут встречаться и опасные (патогенные) для человека.

Кроме того, в процессе переработки на рыбу могут попадать стафилококки, так как они составляют 40 % микрофлоры рук и носоглотки.

Изменение микрофлоры рыбы во время ее хранения. После того как рыба попадет на борт судна, она поступает на хранение в бункеры, склады, ящики из дерева или пластмассы. Рыбу либо перерабатывают, либо замораживают.

Гнилостная микрофлора рыбы, которая вызывает основную часть процессов разложения, очень быстро развивается при температуре 15...20 °С.

Порча морской рыбы происходит в результате разложения белков, жиров и углеводов. Если разложение протекает под влиянием собственных ферментов (автолиз), рыба приобретает мягкую рассыпчатую консистенцию без неприятных запахов и отклонений от вкусовых стандартов.

При нормативных температурах хранения на автолиз накладывается

процесс бактериального разложения под влиянием протеолитических ферментов. Наиболее активными протеолитическими ферментами обладают бактерии родов *Pseudomonas* и *Achromobacter*.

Микроорганизмы, выделяя протеолитические ферменты, разлагают мышечный белок и восстанавливают триметиламинооксид до триметиламина, диметиламина и аммиака. Способность образовывать в стерильном мышечном соке рыбы летучие щелочные соединения азота является характерным свойством возбудителей гниения рыбы. Поэтому для объективной оценки качества рыбы используют метод выявления триметиламина.

Число клеток микроорганизмов в мышечной ткани рыбы, достигающее 8×10^5 в 1 г, является максимальным при определении пригодности рыбы для питания [7].

Для оценки степени обсеменения рыбы микроорганизмами используют также тест на редуктазу. Для этого 1 г мяса рыбы помещают в раствор поваренной соли и добавляют туда резазуриновый реагент. Продолжительность обесцвечивания редуктазы (1...2 ч) указывает на недостаточно высокое качество исследуемой рыбы. Этот метод чаще используют для определения качества пресноводной рыбы.

Бывают случаи неспецифического отравления рыбой, вызываемого биогенными аминами — ядами, которые образуются при бактериальном разложении рыбы. В этом случае белок мяса рыбы разлагается до свободных аминокислот, в том числе и гистидина, который, декарбоксилируясь до гистамина, вызывает интоксикацию. Гистамин образуют как мезофильные, так и психрофилы бактерии родов *Proteus*, *E. coli*, *Achromobacter*, *Aerobacter*.

Заболевание возможно если концентрация гистамина в рыбе составляет 600...900 мг/кг. Действие гистамина зависит от индивидуальной восприимчивости организма человека, поэтому пищевые продукты, содержащие более 300 мг/кг гистамина, считаются непригодными для употребления.

В мясе некоторых рыб может содержаться еще один биогенный амин — саурин (смесь солей гистамина).

Рыбой, выловленной в загрязненных районах Мирового океана, можно отравиться, так как она может содержать ртуть, личные инсектициды — ДДТ и др.

Микробиология замороженной рыбы. Замораживание рыбы имеет большое значение, так как позволяет непрерывно обеспечивать население рыбой.

Замораживание должно быть очень быстрым, чтобы в клетках образовались мелкие кристаллы льда. Медленное замораживание приводит к образованию больших кристаллов льда, которые разрывают мускульные клетки и волокна.

Порча замороженной рыбы обусловлена физическими, химическими и ферментативными процессами. Обычно при замораживании погибает 60...90 % микрофлоры свежей рыбы, однако такие бактерии, как *Pseudomonas*, микрококки, лактобациллы и фекальные стрептококки, более устойчивы к замораживанию. Например, бактерии рода *Pseudomonas* погибают при минус

12 °С в течение 3 мес. При такой же температуре погибают и бактерии рода *Achromobacter*. Хорошо переносят замораживание споры бактерий, дрожжи и плесневые грибы.

В замороженной рыбе обнаруживаются *E. coli*, коагулазоположительные стафилококки, сальмонеллы, возбудитель ботулизма. Чтобы получить замороженную рыбу, благополучную с точки зрения санитарии, для замораживания следует использовать свежую рыбу, обработанную при строгом соблюдении санитарно-гигиенических требований.

Способы сохранения качества рыбы. Знание микробиологии необходимо для разработки принципов использования микроорганизмов для организации и интенсификации технологических процессов в различных отраслях пищевой, и в том числе рыбной, промышленности. Жизнедеятельность микроорганизмов необходимо учитывать при разработке способов, режимов хранения и переработки такого лабильного сырья, как гидробионты. Различные способы технологической обработки: охлаждение, замораживание, посол, вяление, копчение, запекание, приготовление стерилизованных консервов — связаны с подавлением развития или уничтожением микроорганизмов.

Среди способов консервирования пищевых продуктов наибольшее значение имеют: воздействие высокими температурами (пастеризация и стерилизация), низкими температурами (охлаждение, подмораживание, замораживание); обезвоживание (сушка, вяление); применение соли, кислот, сахара (посоление); использование консервантов.

Пастеризация — способ консервирования, при котором продукт в течение 10...30 мин (иногда 2...3 ч) прогревают при температуре 60...80 °С. Реже продукт обрабатывают в течение нескольких секунд при температуре 90...100 °С. Пастеризация не обеспечивает гибели всех микроорганизмов (и особенно споровых), содержащихся в продукте, но подавляет их жизнедеятельность, способствует частичному отмиранию микрофлоры и увеличивает срок хранения пастеризованного продукта. Пастеризованные продукты рекомендуется хранить при пониженных температурах [5].

В рыбной промышленности пастеризацию применяют при производстве икорных продуктов. Опыт работы показывает, что при однократной пастеризации при 60 °С в течение 2...3 ч в 1 г пастеризованной икры численность микроорганизмов сокращается до 100 клеток. Исходная же обсемененность свежепосоленной икры составляет в среднем 10^4 кл/г. При температуре минус 2 °С пастеризованная икра может сохранять хорошее качество в течение 12...13 мес [8].

Стерилизация — способ консервирования, при котором продукт в течение 20...40 мин прогревают при температуре 100... 120 °С под давлением в специальных устройствах, называемых автоклавами. При этом способе обработки достигается полное уничтожение микроорганизмов и их спор. В практике же предприятий обычно стремятся достичь промышленной стерильности консервов. Под промышленной стерильностью консервов понимают отсутствие в них микроорганизмов, способных развиваться при температурах хранения, установленные для данного вида продуктов, и

отсутствие в консервах микробиальных токсинов и микроорганизмов, опасных для здоровья потребителя.

При охлаждении рыбы до температуры $0...2^{\circ}\text{C}$ деятельность психрофильных гнилостных бактерий не прекращается, а только замедляется. Поэтому охлажденную рыбу можно хранить до 10... 12 сут. В охлажденной рыбе максимально сохраняются ее натуральные свойства. Этот способ консервирования имеет большое промышленное значение для сохранения качества сырья до его переработки.

Меньшее применение в практике нашел способ подмораживания, т. е. хранения рыбы при температуре $-2...-3^{\circ}\text{C}$ и ниже. Хотя он и позволяет увеличить срок хранения рыбы до 20...25 сут, но качество рыбы при этом снижается из-за физико-химических изменений в тканях рыбы [1].

Замораживание рыбы — способ обработки при температуре $-25... -30^{\circ}\text{C}$ до достижения в теле рыбы конечной температуры минус 18°C и ниже. Это сложный процесс, сопровождаемый физико-химическими и микробиологическими изменениями в рыбе.

Замораживание значительно уменьшает микробиальную обсемененность рыбы. Гибель микроорганизмов наступает из-за замерзания влаги, повышения в клетках осмотического давления и механического разрушения их кристаллами льда. Действие на микроорганизмы низких температур является сложным и многогранным.

Замораживание широко применяется в рыбной кулинарии при производстве готовых рыбных блюд, для замораживания кулинарных изделий, для увеличения сроков хранения [6].

Посол рыбы как отдельная операция применяется во многих технологических процессах, в том числе при производстве рыбной кулинарии, мариновании, копчении и др. В этих случаях используют незначительные концентрации поваренной соли, назначение которых сводится к приданию продуктам необходимого вкуса. Применение более высоких концентраций поваренной соли позволяет рассматривать посол как самостоятельный способ консервирования рыбы, предотвращающий развитие нежелательных микробиальных и ферментативных процессов и способствующий длительному сохранению рыбы.

Поваренная соль как химическое соединение не обладает выраженными бактерицидными или бактериостатическими свойствами, консервирующее действие ее в основном связано с изменением осмотического давления в бактериальной клетке, а также со снижением активной влажности вследствие обезвоживания продукта, что препятствует развитию в нем бактерий.

При изготовлении различных маринадов главным консервирующим веществом является уксусная кислота, которая тормозит развитие микроорганизмов, а при более высокой концентрации приводит к их гибели.

Для развития большинства бактерий наиболее благоприятна среда, близкая к нейтральной с $\text{pH } 7,0...7,3$, для дрожжей и плесеней — среда с $\text{pH } 5...6$ (слабокислая). Изменение pH в кислую сторону, особенно губительно отражается на гнилостных бактериях.

Установлено, что pH среды сильно влияет на термоустойчивость спор, а кроме того, споры термоустойчивых токсигенных микроорганизмов *Сl. botulinum*, при pH 4,5 и ниже они не прорастают.

Антисептиками в рыбообрабатывающей промышленности являются бензойнокислый натрий, сорбиновая кислота и др. При добавлении этих веществ к рыбным продуктам они оказывают отрицательное воздействие на микрофлору, приостанавливая или прекращая развитие вредных для человека микроорганизмов или вызывая их гибель [8].

1.4 Химический состав и пищевая ценность рыбы и рыбных продуктов

В состав рыбы входит большое количество различных химических веществ, среди которых преобладающее значение имеют белки, липиды (жир), вода и некоторые минеральные вещества, в частности фосфорнокислый кальций. Эти вещества являются основным материалом, из которого построены ткани и органы рыб. Помимо них в тканях рыбы находятся вещества, являющиеся продуктами белкового и липидного обмена в организме, а также различные специфические вещества, служащие регуляторами жизненных процессов, — витамины, ферменты и гормоны. В небольшом количестве в рыбе содержатся углеводы (гликоген) и целый ряд других минорных компонентов пищи. Кроме того, присутствуют красящие вещества, или пигменты, обуславливающие различную окраску отдельных тканей и органов рыбы [9].

От содержания отдельных веществ в рыбе зависят ее физические свойства, питательные и вкусовые качества. В теле уснувшей рыбы при хранении постепенно образуется и накапливается ряд новых химических веществ — продуктов распада белков и липидов, по содержанию которых можно судить о степени свежести рыбы и ее пригодности в пищу.

Различают элементарный и молекулярный химический состав рыбы. Элементарный химический состав показывает содержание отдельных химических элементов в теле рыбы. Присутствие различных химических элементов в рыбе определяется наличием их в потребляемой рыбой пище (планктоне, бентосе) и в составе среды (воды), в которой обитает рыба.

Молекулярный химический состав отражает содержание в рыбе отдельных химических соединений (или групп родственных веществ, например, белков), имеющих пищевое, кормовое или техническое значение, а также характеризующих степень свежести рыбы. Знание молекулярного химического состава рыбы необходимо для оценки ее пищевых достоинств и выбора наиболее рациональных способов ее использования и переработки.

В водных организмах обнаружено около 60 химических элементов. В наибольшем количестве в рыбе содержатся кислород (около 75 %), затем водород (примерно 10 %) и углерод (около 9,5 %), азот (2,5-3 %), кальций (1,2-1,5 %), фосфор (0,6-0,8 %) и сера (около 0,3 %), остальные элементы находятся в рыбе в очень небольших количествах (от сотых до миллионных долей процента и менее).

Мясом у рыб принято называть туловищные мышцы вместе с

включенной в них соединительной и жировой тканью, кровеносными и лимфатическими сосудами и мелкими межмышечными косточками. Мясо — основная съедобная часть рыбы, составляющая в среднем половину всей массы тела.

Химический состав мяса рыб, как и всей рыбы, характеризуется обычно содержанием в нем воды, липидов (жира), общим количеством всех азотистых веществ, называемых часто условно белком, и минеральных веществ (зола). Для правильной оценки пищевой ценности мяса рыбы большое значение имеют также сведения о содержании в нем полноценных мышечных белков и белков соединительной ткани, небелковых азотистых соединений, различных видов веществ, относимых к липидам, а также витаминов и отдельных физиологически важных минеральных элементов (калия, фосфора, йода, кобальта, меди и др.).

Таблица 4 - Варьирование химического состава мяса некоторых промысловых рыб, %

Вид рыбы	Вода	Липиды	Азотистые вещества	Минеральные вещества
Треска	75,5-83,8	0,2-1,2	15,3-19,3	0,8-1,9
Хек серебристый	77,1-81,2	1,1—4,1	15,6-18,1	0,9-1,6
Сельдь атлантическая	53,3-78,1	1,2-2,9	15,2-20,0	0,6-1,8
Салака	68,8-80,0	2,0-13,9	14,0-21,0	
Скумбрия атлантическая	59,1-74,1	0,9-22,3	16,5-24,2	1,1-1,6
Ставрида атлантическая	66,0-76,0	1,3-13,6	17,6-21,7	0,6-2,2
Морской окунь атлантический	69,6-79,6	2,2-10,3	15,6-19,8	1,0-1,8
Гаттус черный	64,6-74,1	11,7-21,0	12,1-13,2	0,8-1,0
Кета	64,5-76,1	3,1-15,5	17,2-23,3	0,8-1,7
Сазан каспийский	70,9-80,8	0,9-7,4	16,0-21,3	0,9-1,3
Судак	74,6-81,5	0,1-2,6	16,0-24,4	0,9-1,8

Химический состав мяса рыбы не постоянен и зависит от ее вида, возраста, пола, физиологического состояния, места обитания, времени и места вылова, причем наблюдаются те же закономерности, что и в изменении химического состава целой рыбы. Наблюдавшиеся пределы колебаний содержания основных веществ в мясе некоторых промысловых рыб приведены в табл. 4.

Мясо проходных рыб содержит больше белка, чем мясо пресноводных и подупроходных рыб. Наибольшее количество жира наблюдается у проходных рыб. Содержание минеральных веществ в мясе рыб различных экологических групп примерно одинаково. Характерная особенность химического состава рыбы

— взаимосвязь между жиром и влагой: чем больше жира, тем меньше воды, и наоборот. Один из главных показателей пищевой ценности рыбы — содержание жира. По этому признаку рыб подразделяют на три вида: тощих, у которых содержание жира не превышает 4%; средней жирности, содержащих от 4 до 8% жира, и жирных — с содержанием жира более 8%. Рыба, извлеченная из воды, погибает от удушья (асфиксии) вследствие чрезмерного накопления в ее крови и тканях продуктов распада органических веществ, в частности гликогена, что приводит к угнетению эритроцитов и утрате ими способности поглощать кислород. На скорость асфиксии влияет также степень физического и нервного утомления рыбы при вылове [10].

Различают следующие основные стадии в посмертном изменении рыбы: выделение слизи, посмертное окоченение, автолиз и бактериальное разложение.

Поверхность тела только что выловленной рыбы обычно покрыта тонким слоем прозрачной слизи, выделяемой железами кожи. У уснувшей рыбы эти железы еще некоторое время продолжают функционировать и выделять слизь, количество которой на поверхности рыбы при этом заметно увеличивается.

В слизи содержится белковое вещество глюкопротеид муцин, поэтому она является хорошей средой для развития микрофлоры. Из слизи микроорганизмы постепенно проникают в кожу, а затем и в мясо рыбы.

Чем старше рыба, тем больше жира и меньше воды содержится в ее мясе, и наоборот. При истощении рыбы во время преднерестовых миграций и нереста содержание жира в мясе уменьшается, а воды — увеличивается; при откорме рыбы после нереста жирность мяса возрастает, а содержание воды в нем соответственно понижается. Рыбы, обитающие в богатых кормом водоемах, имеют, как правило, более жирное мясо, чем обитающие в водоемах, бедных кормом [12].

Различные вещества, входящие в состав рыбы, распределены в ее теле неравномерно. Как правило, мышечная ткань содержит значительно больше воды и гораздо меньше минеральных веществ, чем кости, плавники и чешуя. Весьма большие различия имеются в распределении жира. У одних рыб (осетровых, лососевых, сельдевых) жир находится преимущественно в мясе — в жировой ткани, располагающейся в миотомах между мышечными волокнами или в подкожном слое. У других рыб (в частности у камбал) жир сосредоточен главным образом в околокостной соединительной ткани (у позвоночника, основания плавников и головных костей). Наконец, у некоторых рыб основная масса жира заключена в брюшной полости — в облегающих внутренности жировых отложениях (судак, морской окунь) или отдельных внутренних органах, в частности в печени (тресковые, акулы, скаты). Непостоянство содержания жира и других веществ в мясе рыб весьма затрудняет определение его среднего химического состава. Тем не менее, учитывая, что промысел охватывает преимущественно рыб определенных возрастных групп и размеров и осуществляется в основном в определенные периоды года или на определенных местах, представляется все же возможным установить средний химический состав мяса рыб в промышленных уловах с достаточной для практических целей точностью [11].

Для правильной оценки пищевой ценности рыбы и выбора способов ее использования и переработки важно знать не только содержание в ее тканях отдельных веществ или групп веществ, но и их состав и свойства, которые рассматриваются ниже.

Вода, заключенная в мясе рыбы, имеет очень большое значение, поскольку участвует в биохимических реакциях, обуславливающих посмертные изменения и порчу рыбы, а также в физических и химических процессах, происходящих в тканях рыбы при ее обработке (замораживании, тепловой обработке, посоле, сушке).

В тканях рыбы, как и в тканях других животных, вода находится частично в связанном и частично в свободном состоянии и поэтому неоднородна по своим физико-химическим свойствам, биологической роли и технологическому значению [14].

Связывание воды с белковыми и другими гидрофильными веществами изменяет ее физические свойства, что важно знать для правильного понимания процессов консервирования рыбы холодом, посолом или сушкой.

В отличие от свободной воды связанная вода не является растворителем. Связанная вода требует значительно больше тепла для испарения, имеет пониженную диэлектрическую проницаемость и не замерзает даже при низких температурах (минус 30 минус 40 °С). Для отделения связанной воды из мяса рыбы требуется нарушить ее связь с белками. Это может достигаться путем нагревания мяса, добавления к нему электролитов и другими методами, способствующими ослаблению гидрофильности веществ.

Любое внешнее воздействие на мясо рыбы — измельчение, замораживание, тепловая обработка, высушивание, изменение рН (при мариновании) или осмотического давления (при проникновении соли в мясо рыбы во время посола) — вызывает изменение соотношения разных форм воды в нем и, соответственно, изменение его консистенции. Например, при замораживании рыбы вода из ее мяса не удаляется, но связь воды с белками, а, следовательно, в какой-то степени и структура мяса нарушаются, в результате чего после дефростации мясо оказывается менее упругим и из него свободно отделяется мышечный сок.

При посмертных изменениях и порче рыбы структура мяса также нарушается, при этом содержание структур несвободной воды в нем увеличивается [11].

Азотистые вещества, входящие в состав мяса рыбы, представлены в основном белками. Кроме того, в тканях рыбы присутствуют небелковые азотистые вещества, относящиеся к различным группам органических соединений, о которых подробнее сказано ниже.

Имеется различие в общем содержании и соотношении количества белковых и небелковых азотистых веществ в мясе рыб разных классов — костистых и хрящевых. У костистых рыб в мясе содержится 2,0-3,6 % азота (преимущественно 2,7-3,2 %), причем большая часть его — от 80 до 92 % (в среднем 85 %) — заключена в белках (белковый азот), а остальные 8-20 % (в среднем 15 %) приходятся на долю небелковых соединений (небелковый азот).

У хрящевых рыб (акулы, скаты) общее количество азота в мясе выше и достигает 3,5-4,0 %, а иногда и 5 %, но при этом только 60-65 % всего азота приходится на долю белков, а 35-40 % (иногда до 50 %) — на небелковые вещества.

Знание состава и свойств азотистых веществ имеет очень важное практическое значение, поскольку вкус, запах и консистенция мяса рыбы, подверженность рыбы действию микроорганизмов и быстрая порча при хранении, а также другие технологические свойства зависят от содержания и количественного соотношения отдельных белковых и небелковых веществ.

Белки — наиболее важные и сложные по своей химической природе вещества, входящие в состав мышечной и соединительной ткани, образующей мясо рыбы [11, 12].

Различные виды белков, находящихся в составе мяса рыбы, имеют разную структуру, физико-химические и биохимические свойства, однако элементарный состав их мало различается.

В состав мяса рыбы, как и наземных животных, входят в основном простые белки, причем преимущественно белки типа глобулинов, растворимые в соляных растворах с высокой ионной силой (0,5). Такими белками являются миозин (точнее, группа родственных белков-миозинов), актин, актомиозин (или актомиозины) и находящийся в небольшом количестве тропомиозин. Эти белки образуют миофибриллы мышечных волокон, поэтому их обобщенно называют миофибриллярными или структурными белками. Они составляют в сумме более половины всех белковых веществ мяса рыбы — 55-65 % (в том числе миозин — 25-30 %, актин — 10-15, тропомиозин 2-3 %).

Следующую, наиболее значительную фракцию белков представляют белки типа альбуминов — миоген (точнее, миогены А и Б) и миоальбумин, растворимые в воде, и глобулин-Х, растворимый в сильно разбавленных соляных растворах с малой ионной силой (0,15). Данные белки входят в состав саркоплазмы (саркоплазматические белки) и составляют 20-25 %, а иногда и до 30 % всех белковых веществ мяса рыбы (в среднем этих белков содержится около 23 %, в том числе миогена 6-8 %, миоальбумина примерно 7 %, глобулина-Х — 8-10 %).

Помимо вышеуказанных белков в мясе рыбы присутствуют белки, нерастворимые в воде и растворах нейтральных солей, но растворяющиеся в слабых растворах щелочей.

Наряду с простыми белками в мясе рыбы находятся в небольшом количестве различные сложные белки — нуклеопротейды, липопротейды, гликопротейды (мукопротейды), хромопротейды (гемоглобин, миоглобин), а также специфические белки — ферменты.

Наиболее важным из всех мышечных белков является миозин благодаря количественному преобладанию (25-30 % всех мышечных белков) и особым биологическим свойствам — наличию ферментной (АТФ-азной) активности и способности при определенных условиях соединяться с актином, образуя комплекс актомиозина. Последний обуславливает сокращение мышц во время прижизненной механической работы и при посмертном окоченении. Кроме

миозина ферментной активностью обладает миоген, катализирующий окислительные превращения углеводов. При подкислении белковых растворов до pH 4,5-5 (например, при мариновании рыбы) белки утрачивают растворимость и осаждаются (коагулируют). Многие белки утрачивают растворимость при насыщении растворов хлоридом натрия (при посоле рыбы). В частности, основные мышечные миофибриллярные белки типа глобулинов (миозин, актин, тропомиозин), хорошо растворимые в растворах хлорида натрия концентрацией 7,5-10,0 %, при повышении его концентрации до 15 % осаждаются (высаливаются). Водорастворимые белки типа альбуминов даже при полном насыщении растворов хлоридом натрия не высаливаются (миоальбумин) или высаливаются лишь частично в небольшом количестве (миогены). При нагревании растворов (во время варки, обжаривания, пропекания рыбы) белки свертываются (коагулируют), температура свертывания альбуминов находится в пределах от 38-40 °С до 50-57 °С, а глобулинов — от 37 °С до 88 °С. Денатурация белков имеет место и при обезвоживании (дегидратации) в процессе сушки и замораживания рыбы.

При осаждении (высаливании, коагуляции) белков нарушается их связь с водой, что приводит к увеличению количества структурно-свободной воды в тканях рыбы [15].

Содержание наиболее важных аминокислот в белковых веществах мяса рыб следующее, %: аланин — 5,2-7,5; аргинин — 2,6-9,6; аспарагиновая кислота — 6,2-11,8; лизин — 4,1-14,4; валин — 0,6-9,4; глицин (гликокол) — 1,0-5,6; гистидин — 1,2-5,7; глутаминовая кислота — 5,9-16,6; изолейцин — 2,6-7,7; лейцин — 3,9-18,0; метионин — 1,5-3,7; пролин — 3,0-7,1; серин — 2,5-5,4; тирозин — 1,3-5,0; треонин — 0,6-6,2; триптофан — 0,4-1,4; фенилаланин — 1,9-14,8. Содержание отдельных аминокислот меняется в зависимости от вида рыбы и ее физиологического состояния (времени лова).

Небелковые азотистые вещества. В мясе рыбы небелковые азотистые вещества находятся в клеточной плазме (саркоплазме) и межклеточной жидкости. Они легко извлекаются при обработке мяса водой, поэтому их нередко называют экстрактивными азотистыми веществами.

К азотистым экстрактивным веществам относятся: летучие основания (моно-, ди-, и триметиламины, аммиак); триметиламмониевые основания (триметиламиноксид, бетаины и др.); производные гуанина (креатин, аргинин); производные пурина (гипоксатин, ксатин и близкие к ним нуклеозидфосфаты — АМФ, АДФ, АТФ); производные имидазола (гистидин, карнозин, ансерин); смешанная группа (мочевина, свободные аминокислоты) [14].

У свежей рыбы суммарное количество азота всех *летучих оснований* не превышает 15-17 мг%; в несвежей — более 30 мг%. Количество триметилamina составляет, мг%, не более: в свежей рыбе — 7; в рыбе подозрительной свежести — 7-20; в несвежей — более 20. Следовательно, при хранении рыбы количество экстрактивных веществ возрастает, что приводит к бактериальной порче. Часть из этих веществ распадается с образованием нежелательных продуктов, а это вызывает снижение качества и порчу рыбы.

Вследствие относительно небольшого содержания небелковые азотистые

вещества мало влияют на пищевую ценность мяса рыбы, однако некоторые из них придают рыбе специфические вкус и запах и влияют на секрецию пищеварительных соков, возбуждая аппетит и способствуя лучшему усвоению пищи. Кроме того, небелковые вещества в большей степени, чем белки, подвержены действию микробов, поэтому от их содержания и природы зависит скорость порчи рыбы при хранении.

Среди триметиламмониевых оснований наибольшее значение имеет триметиламиноксид (ТМАО), поскольку он обуславливает специфический запах свежей рыбы. В морских рыбах его содержится значительно больше, чем в пресноводных, в результате чего у морских рыб этот запах более выражен. Содержание ТМАО в мясе некоторых рыб следующее, мг%: в треске—100—1080; в сельди атлантической — 108—324; в палтуса — 270; в карасе — 21,2; в леще — 9,1; в щуке — 58,9. Во время хранения рыбы содержание ТМАО уменьшается, но вместе с тем образуются триметиламин и другие продукты распада азотистых веществ с неприятным запахом (индол, аммиак, меркаптаны). При нагревании ТМАО распадается на триметиламин и формальдегид. Существует мнение, что коррозия внутренней поверхности консервной банки при стерилизации рыбы вызвана главным образом накоплением формальдегида при распаде ТМАО [1].

Количество бетаина в мясе морских рыб от 70 до 270 мг%» в мясе пресноводных рыб — от 10 до 54 мг%. Предполагают, что бетаин участвует в формировании вкуса мяса рыбы.

Производные гуанидина и пурина играют важную роль в процессе прижизненного обмена и в посмертных изменениях, происходящих в мышцах рыбы, оказывают влияние на формирование ее вкуса. Содержание креатина колеблется от 0,28 до 0,74 мг%.

Из производных амидазола в мясе рыбы разных видов, как правило, находится только одно из веществ - гистидин, ансерин или карнозин. При бактериальной порче рыбы они распадаются с образованием веществ, обладающих высокими токсическими свойствами. Так, гистидин декарбоксилируется, превращаясь в гистамин, который является ядовитым веществом; этим объясняется в основном отравление несвежей рыбой (сардинами, скумбрией, тунцами, окунем и др.), содержащей повышенное количество гистидина.

Аминокислоты, относящиеся к смешанной группе экстрактивных веществ, в мясе свежей рыбы в свободном виде находятся в небольшом количестве, однако при хранении рыбы их содержание увеличивается в результате гидролиза белков. При варке рыбы аминокислоты играют большую роль в формировании ее вкусовых и ароматических свойств. Так, глицин, триптофан и глутаминовая кислота придают рыбе сладковатый вкус, а лейцин - слегка горьковатый.

Мочевина в значительном количестве содержится в мясе хрящевых морских рыб (акул, скатов), а в мясе пресноводных костистых рыб обнаруживается лишь в виде следов. При распаде мочевины в уснувшей рыбе образуется аммиак, который придает мясу неприятный запах.

Липиды, содержащиеся в тканях рыбы, называемые обычно жирами, представляют собой совокупность ряда веществ, характеризующихся одним общим физическим свойством — нерастворимостью в воде и растворимостью в органических растворителях (эфире, хлороформе, бензоле, этиловом спирте и т. п.). Основная масса этих веществ представлена простыми липидами — триглицеридами жирных кислот, называемыми в общем виде нейтральным жиром, и сложными липидами (липоидами) — фосфолипидами (фосфатидами). Как триглицериды, так и фосфолипиды по своей химической природе относятся к классу эфиров и при нагревании с щелочью гидролизуются.

В составе липидов мяса свежей рыбы всегда находится немного моно- и диглицеридов и свободных жирных кислот, являющихся продуктами липидного обмена в организме. Ввиду наличия свободных жирных кислот жир, выделенный из тканей свежей рыбы, имеет кислотное число 0,1-0,4 [13].

Нейтральный жир представляет собой смесь большого числа разнообразных триглицеридов, в составе которых найдено более 25 высокомолекулярных насыщенных и ненасыщенных жирных кислот с различной длиной углеродной цепи.

Обнаруженные жирные кислоты содержат, как правило, четное число атомов углерода (от 12 до 24), причем обычно встречаются несколько гомологов кислот с одинаковой длиной углеродной цепи, различающихся по степени насыщенности, числу двойных связей и их местоположению в цепи.

Благодаря многочисленности и большому разнообразию жирных кислот, входящих в состав жиров рыб, последние имеют гораздо более сложный состав, чем жиры наземных животных. Важная отличительная особенность жиров рыб — преобладание в составе ненасыщенных жирных кислот и наличие среди них высоконепредельных с четырьмя-шестью двойными связями, которые в жирах наземных животных отсутствуют.

Состав жирных кислот, заключенных в жире разных видов рыб, не идентичен и может весьма сильно отличаться. Количество насыщенных кислот в жире мяса разных рыб составляет от 17 до 30 %, а ненасыщенных — соответственно 70-83 % от общей массы всех жирных кислот. Содержание отдельных, наиболее значимых кислот в жире мяса морских рыб, вычисленное при исследованиях с помощью газовой хроматографии, приводится в табл. 5.

Присутствующие в жире рыб линолевая, линоленовая и арахионовая кислоты в настоящее время признаны очень важными, физиологически необходимыми веществами и причисляются к витаминам (витамин Р). Имеются сведения, что и ряд других жирных кислот, содержащихся в рыбных жирах, обладает биопотенцией [12].

Фосфолипиды, или фосфатины, являются сложными эфирами, построенными из многоатомного спирта, высокомолекулярных жирных кислот, фосфорной кислоты и азотистого основания. Наиболее изученный фосфолипид лецитин присутствует во всех животных тканях. Ему часто сопутствует кефалин. Как в лецитине, так и в кефалине спиртом является глицерин; азотистое основание в лецитине — холин, в кефалине — колонин. Кроме лецитина и кефалина в тканях рыбы присутствует фосфолипид, в котором вместо глицерина находится

двухатомный ненасыщенный аминспирт сфингозин, а основанием, как и у лецитина, является холин. В составе лецитина и кефалина находятся по два остатка жирных кислот, а в составе сфингомиелина — жирная кислота. В тканях рыбы лецитин находится частично в свободном виде, а частично связан с белками в нестойкие, легко распадающиеся комплексы. Суммарное содержание всех фосфолипидов в мясе разных рыб составляет 0,38-1,1 % от массы мяса, в том числе лецитина — 0,21-0,65 и сфингомиелина — 0,037-0,11 %. Содержащийся в лецитине фосфор составляет 5-10 % всего фосфора, входящего в состав мяса рыбы.

Таблица 5 - Варьирование содержания некоторых жирных кислот в мясе рыбы, %

Жирная кислота	Содержание
Насыщенные:	
Миристиновая	0,6-6,5
Пальмитиновая	9,3-24,2
Стеариновая и зоомариновая (сумма)	0,9-4,4
Ненасыщенные:	
Зоомариновая	4,1-7,2
Олеиновая	9,7-35,6
Линолевая и линоленовая (сумма)	0,4-4,3
Гадолеиновая (эйкозеновая)	0,1-19,3
Арахидоновая (эйкозотетраеновая)	0,8-2,9
Эруковая (декозомоноеновая)	0,2-29,6
Клупанодоновая (декозопентаеновая)	0,7-3,2
Деккозгексаеновая	2,7-22,1

Стерины — это высокомолекулярные одноатомные циклические спирты (производные фенантрена). Наиболее распространенным в тканях рыбы и других животных стеринам является холестерин (холестерол). Холестерин в свободном виде и в виде сложных эфиров (стеридов) входит в состав всех клеток и тканей, образуя с белками холестерин-белковые комплексы. Присутствующий обычно в тканях наряду с холестерином продукт его дегидрирования — дегидрохолестерин — является провитамином В₅.

Холестерин обнаружен в мясе рыб в количествах от 0,045 до 0,15 % (в том числе свободного холестерина 0,023-0,092 %).

Каротиноиды (ксантофиллы) — тараксантин, астаксантин и лютеин — являются веществами, придающими жиру рыб окраску от светло-желтой до красной. В жире сардины найден также хлорофилл, поэтому он имеет зеленоватый оттенок.

Каротиноиды содержатся преимущественно в нижнем пигментированном

слое эпидермиса, подкожной клетчатке и покрывающей мышцы слое жира, в основном в спинной части рыбы. Они могут быть в свободном состоянии. Находясь в комплексе с белками, каротиноиды утрачивают присущие им в свободном виде яркий желтый или красный цвет. Нарушением связи каротиноида с белками объясняют часто наблюдаемое быстрое пожелтение поверхности мяса под ней (подкожное пожелтение) у некоторых морских рыб после замораживания (ставридии, скумбрии и др.).

Вследствие высокой ненасыщенности жиры рыб легко подвергаются окислению и полимеризации, что имеет очень большое значение при обработке рыбы и хранении рыбы продуктов (мороженных, соленых, вяленых и сушеных).

Таким образом, рыба является высокоценным в пищевом отношении продуктом питания, что обусловлено содержащимися в ней комплексами питательных веществ, в т. ч. биологически активных веществ (БАВ). Поэтому использование рыбы и рыбных продуктов в пищу существенно улучшает структуру питания и способствует повышению качества жизни населения [17].

Экстрактивные вещества рыб бывают азотистыми (креатин, креатинин и др.) и безазотистыми (главным образом продукты гидролиза углеводов). Их содержание колеблется от 1,5 до 3,5% (у акул 10%). Они активизируют пищеварение, улучшают вкус и запах бульона. В процессе порчи рыб количество этих веществ возрастает, что способствует развитию гнилостных бактерий.

Углеводы содержатся в рыбе в количестве около 0,5—1%. Это главным образом мышечный крахмал — гликоген и продукты его гидролиза (глюкоза, пировиноградная и молочная кислоты), которые составляют главную часть безазотистых экстрактивных веществ. Наличие глюкозы в рыбном бульоне придает ему приятный, слегка сладковатый вкус.

Минеральные вещества составляют 1,2—1,5% мускульной ткани рыб. Различают макроэлементы (количество каждого из них в 100 г мяса рыбы более 0,5 мг) и микроэлементы (менее 0,5 мг в 100 г). Из макроэлементов наибольшее значение имеют соединения фосфора, кальция, магния, железа, калия, натрия, хлора, серы, а из микроэлементов — йод, медь, мышьяк, кобальт, марганец, цинк, свинец, фтор и др. Все эти минеральные элементы обеспечивают нормальный обмен веществ и поэтому очень ценны в пищевом рационе человека.

В тело рыб минеральные вещества поступают из воды путем осмоса. В связи с тем, что в пресных водах гораздо меньше минеральных солей и почти совсем отсутствуют микроэлементы, в мясе пресноводных рыб содержатся лишь макроэлементы, а в мясе морских и океанических рыб, кроме того, и микроэлементы. Если в мясе пресноводных рыб количество йода принять за единицу, то в мясе полупроходных рыб его больше в 4 раза, у проходных — в 10, у морских пелагических (из толщи воды) — в 25, а в мясе донных рыб — в 44 раза. В мясе рыб, что особенно важно, соли кальция и фосфора находятся в соотношении, которое обеспечивает их наибольшую усвояемость организмом человека. Фтора особенно много в мясе мелких рыб, которые употребляются в пищу с костями. В мясе лососевых в значительном количестве содержатся соли железа и меди [21].

Ферменты — биологические катализаторы белковой природы, ускоряющие химические реакции при белковом, углеводном и жировом обменах, которые лежат не только в основе жизненных процессов, но и посмертных изменений рыбы.

В живой рыбе постоянно происходят ферментативные реакции распада и синтеза. После ее смерти происходит только распад органических веществ рыбы под действием находящихся в ней ферментов, который называется автолитическим процессом.

В этот период большую роль играют ферменты, катализирующие автолитический распад гликогена (амилазы, фосфорилазы), аденозинтрифосфорной кислоты (фосфоферазы), жиров (липазы), белков (протеазы, или протеолитические ферменты). Из этих ферментов особое значение принадлежит катепсину, являющемуся протеиназой тканей животных, в том числе и рыб. Катепсин в значительных количествах содержится в желудочно-кишечном тракте и пилорических придатках. Он катализирует гидролиз белков с образованием полипептидов. Действие катепсина особенно проявляется после смерти рыбы, когда концентрация водородных ионов в тканях повышается в результате образования молочной кислоты. Большую роль он играет и в процессе созревания рыбы при посоле.

Накопление в период автолитических изменений более простых соединений белков и других органических веществ способствует развитию микроорганизмов.

Витамины имеются почти во всех тканях рыб. Из жирорастворимых находятся витамины А, О, Е, К, а из водорастворимых — почти все витамины группы В. Наибольшее количество витаминов сосредоточено в жире печени. Так, из общего количества витамина А, содержащегося в треске, в печени его содержится 91%. Благодаря этому жир печени трески, а также морской щуки, макруруса и налима является ценным лекарственным средством. У угря, палтуса, сельдей витамин А имеется в значительном количестве и в мышечном жире. Витамина О больше всего в мышечном жире угря, миноги, лососей, скумбрии и тунцов, а водорастворимых витаминов — во внутренних органах рыб (печень, селезенка, почки и др.). Витамина С в мясе почти всех рыб 1—5 мг%, но в мясе свежих лососей его гораздо больше — до 30—40 мг%.

Ферменты в различных органах и тканях рыб при жизни активизируют процессы обмена веществ, т. е. синтез всех сложных комплексов каждой клетки и разрушение продуктов их распада. В тканях уснувших рыб под влиянием ферментов происходят лишь реакции распада. Ферменты — биологические катализаторы белковой природы, ускоряющие химические реакции при белковом, углеводном и жировом обменах, которые лежат не только в основе жизненных процессов, но и посмертных изменений рыбы.

В живой рыбе постоянно происходят ферментативные реакции распада и синтеза. После ее смерти происходит только распад органических веществ рыбы под действием находящихся в ней ферментов, который называется автолитическим процессом.

Содержание и распределение отдельных веществ в теле рыбы. Более

половины массы тела рыбы составляет вода, причем количество ее в разных случаях может довольно сильно меняться — от 50 до 85 %, т. е. примерно в 1,7 раза. Содержание азотистых веществ в теле рыбы относительно постоянно и составляет 16-20 % (меняется в среднем в 1,2 раза). Наибольшие колебания наблюдаются в содержании жира, количество которого в теле рыб может быть от 2 до 30 %, т. е. изменяется практически в 15 раз. Содержание минеральных веществ варьирует от 2,5 до 4,5 %, т. е. меняется в среднем в 1,8 раза [19].

Характерная особенность химического состава рыб — наличие определенной взаимосвязи между содержанием жира и воды: чем больше содержание жира в рыбе, тем меньше содержание воды, и наоборот. Суммарное содержание воды и жира в теле рыбы — сравнительно постоянная величина, в среднем 78-79 % (в отдельных случаях наблюдаются колебания в пределах 77-81 %).

Биологическая ценность и химический состав мяса рыбы наиболее оптимальны для производства пищевых продуктов, но проблемой является переработка малоценного рыбного сырья [21].

2 Технология производства рыбного фарша

2.1 Сырье для производства рыбного фарша

Технология производства рыбного фарша в качестве полуфабрикатов для выработки различных изделий (колбас, сосисок, котлет, пельменей и др.) открывает новые возможности для рационального использования сырья, особенно малоценной рыбы. В Японии из рыб, перерабатываемых на фарш, ведущее место занимает минтай, а также морские окуни, хек, тихоокеанская треска, терпуги, марлин. В нашей стране на фарш перерабатывали главным образом малоценные виды морских и пресноводных рыб, которые из-за низкого качества мяса, малых размеров и других причин имеют малую пригодность и не находят широкого спроса [9].

На фарш перерабатывают в основном путассу, сайду, минтай, аргентину, карася, речного окуня и др.

Фарш производится, как правило, из рыбы с белым мясом, блоки которого изготавливаются из одного или нескольких видов рыб.

В Великобритании фарш производят из отходов филетирования и даже из целого филе некоторых видов рыб с белым мясом. Современное рыбное производство в качестве одной из составных частей включает производство рыбных полуфабрикатов.

Для приготовления фаршевых рыбных изделий — котлет, тефтелей, фрикаделек, биточков — используют виды рыб, не находящих достаточного применения при обработке по традиционной технологии, а также пищевой мороженый рыбный фарш промышленной заготовки [8].

В Канаде для производства фарша вначале предназначалась в основном пресноводная рыба, которая не пользуется спросом из-за большого количества костей. В настоящее время для получения фарша используется более десяти различных видов пресноводных и морских рыб, а также омары и крабы. Наибольшее промысловое значение имеют треска, пикша, хек, менёк и сайда.

Фарш производится, как правило, из рыбы с белым мясом, блоки которого изготавливаются из одного или нескольких видов этих рыб.

В Скандинавских странах, а также в Великобритании получило распространение производство фарша из отходов от филетирования и даже из целого филе некоторых видов рыб с белым мясом. В зависимости от степени подготовки сырья получают продукты разных классов качества, различающиеся цветом, консистенцией, сроком возможного хранения, а также направлением использования [9].

Для улучшения качества продуктов, получаемых с использованием рыбного фарша используются добавки.

2.2 Добавки, используемые в производстве рыбного фарша

При промывке фарша водой из него удаляются микроорганизмы, протеолитические ферменты, улучшается его цвет, снижается содержание азота летучих оснований, в результате чего замедляются процессы порчи. Несмотря на это качество даже промытого рыбного фарша (сурими) снижается довольно быстро: он темнеет, происходит изменение белков и липидов. Для сохранения естественной окраски и консистенции мороженого рыбного фарша в него перед замораживанием целесообразно вводить синергисты антиоксидантов (аскорбиновую E300, лимонную E330 кислоты, ЭДТА E385, 1:386) и влагосвязывающие добавки, прежде всего фосфаты [15].

Добавление поваренной соли, тетранатрийпирофосфата и их смеси к фаршу из мяса щуки и трески повышает их нежность, предельное напряжение сдвига и липкость. Введение в рыбный фарш фосфатов совместно с поваренной солью, как и в случае мясного фарша, приводит к более значительному повышению его влагосвязывающей способности, чем введение одних фосфатов. Выделение тканевого сока из рыбного фарша при добавлении фосфатов уменьшается примерно в 4 раза, а при добавлении фосфатов в смеси с поваренной солью сок практически не выделяется. Различные фосфаты могут по-разному влиять на фарш из разных видов рыб. Мороженое мясо мелкого тунца для увеличения выхода перед варкой подвергают обработке обезвоженным триполифосфатом или ортофосфатом натрия, в то время как добавка триполифосфата натрия к фаршу из мороженой трески не влияет на его свойства. Фосфаты вносят в фарш сразу после измельчения в количестве до 1% от массы рыбного фарша.

Из рыбного фарша вырабатывается широкий ассортимент разнообразных фаршевых изделий: рыбные котлеты, тефтели, биточки (полуфабрикаты и готовые изделия), пасты, паштеты, колбасы, сосиски и т.д.

Вкусовые качества, консистенция и внешний вид продуктов из рыбного фарша значительно улучшаются, когда в фарш добавляют полифосфаты в количестве 1 -2 % от массы мяса рыбы. Полифосфаты используют при изготовлении жареных рыбных сосисок, рыбных сарделек, копченой рыбной колбасы, деликатесных рыбных палочек, паштета из копченой рыбы и других кулинарных рыбных продуктов. Учеными ВНИИМПа установлено, что для получения рыбспродуктов с хорошей консистенцией необходимо вводить добавки в определенной последовательности: сначала воду, затем фосфат и

только после этого поваренную соль (таблица 6).

Таблица 6 - Влияние добавок триполифосфата натрия и поваренной соли на влагосвязываемость рыбного фарша.

Добавки	Количество, % к массе фарша	Количество сока, отделившегося при центрифугировании фарша из мяса свежей рыбы, мл на 100 г фарша					
		Добавки внесены в фарш					
		до замораживания		после замораживания	до замораживания		после замораживания
		свежий	мороженный		свежий	мороженный	
Без добавок	-	14,9	18,5	-	27,9	33,2	-
Триполифосфат натрия	0,5	4,3	4,4	5,3	18,0	18,4	17,7
Пирофосфат натрия	0,5	3,9	4,9	3,6	17,8	17,5	18,0
Поваренная соль	1,0	0,7	2,5	0,4	1,4	2,3	1,5
Триполифосфат натрия	0,5	0,1	0,4	-	1,4	1,5	0,5
Поваренная соль	1,0						
Пирофосфат натрия	0,5	-	0,2	-	0,3	1,5	0,5
Поваренная соль	1,0						

В рыбных фаршах и рыбных рубленых полуфабрикатах волокна крайне чувствительны и хрупки. Защитная соединительная ткань разрушена, что сопровождается ухудшением текстуры и снижением влагосвязывающей способности. Компенсировать эти недостатки можно с помощью гидроколлоидов: крахмалов, каррагинанов, конжаковой камеди, КМЦ [16].

Крахмалы, нативные и модифицированные, добавляют к рыбному фаршу для увеличения прочности, снижения себестоимости, улучшения стойкости к циклам замораживания - оттаивания, а также для улучшения текстуры геля. Дозировка крахмалов в рыбные продукты на основе сурими обычно составляет 4-12 %. Резиноподобность вареных и жареных продуктов на основе сурими можно уменьшить добавкой крахмалов, особенно гидроксипропилрованного сшитого крахмала из восковой кукурузы Е1442.

Использование каррагинана в производстве формованных фаршевых

рыбных полуфабрикатов, в том числе из сурими, позволяет повысить влагосвязывающую способность, улучшить нарезаемость. Для получения более нежной и сочной структуры полуфабрикатов в фарш рекомендуется добавлять воду (до 30 %) и каррагинан (0,5 %), при этом дозировка поваренной соли — 1,5 %. Каррагинан можно вносить в фарш, как в сухом виде, так и в виде рассола.

КМЦ позволяет увеличить выход фаршевых рыбных полуфабрикатов дополнительной добавкой воды к фаршу, снижает потери при оттаивании замороженных полуфабрикатов, позволяет снижать расход масла при обжаривании во фритюре. Рекомендуется использовать марки КМЦ средней и высокой вязкости в дозировке 0,4-0,8 кг на 100 кг сырья [21]. КМЦ можно вносить в фарш в виде порошка при тщательном перемешивании. Важно помнить, что эффект от внесения КМЦ проявляется только через несколько часов после внесения [17].

Увеличить прочность фарша сурими и продуктов из него можно добавкой фермента трансклютаминазы. Фермент добавляют непосредственно в фарш. Ни фосфаты, ни соль не влияют на упрочнение фарша. Трансклютаминазу обычно предварительно смешивают с водой до получения суспензии и смешивают фарш с этой суспензией. Полученную смесь формируют или наполняют ею оболочку и выдерживают в течение не менее 4-6 часов (если возможно, оставляют на ночь) при температуре около 0° С.

2.3 Классификация рыбного фарша в зависимости от способа стабилизации

В зависимости от применяемых способов обработки рыбного сырья фарш может выпускаться следующих видов: ферментированный, стабилизированный, промытый водой, вареный, соленый, сушеный. Классификация таких фаршей условная, поскольку можно изготавливать фарш с совокупными признаками.

Способы изготовления фарша в большей мере определяют его физические и химические свойства [23].

Наибольший интерес с технологической и экономической точек зрения представляет фарш со стабилизированным составом и свойствами, который по химическому составу и свойствам лишь незначительно отличается от измельченного мяса рыбы.

Известны способы стабилизации фарша за счет включения в его состав природных загустителей или биохимической и физической модификации [24].

Стабилизированный фарш изготавливают из промытого фарша, полученного из тушек рыбы, или фарша, разделенного на фракции по цветовым характеристикам мышц. Иногда используют фарш, полученный из некондиционного сырья, содержащего большое количество крови. Разделение рыбного фарша на две фракции целесообразно при использовании рыбы, содержащей значительное количество темного мяса. Сепарирование фарша происходит путем переработки тушек или филе на две фракции. Первая фракция фарша состоит в основном из белых мышц и не содержит частиц темного мяса. Содержание крови в этой фракции низкое, что позволяет получать светлый фарш,

характеризующийся хорошей консистенцией и устойчивостью при хранении. Другая фракция содержит в основном темное мясо и оставшееся белое. В состав этой фракции входит значительное количество кусочков кожи, почек и мелких костей. При производстве порционных изделий кости в фарше должны быть измельчены или растерты. Для этого фарш второй фракции протирают на специальных устройствах с мелкими отверстиями в решетке или применяют коллоидную мельницу. Цвет второй фракции обычно красно-серый или бурый. По качеству фарш второй фракции уступает фаршу первой фракции или целому фаршу. Это различие особенно заметно при применении одинакового способа стабилизации фарша [31].

Существует ряд способов стабилизации рыбного фарша с целью увеличения продолжительности его хранения. Добавление стабилизирующих веществ и создание внутренних стабилизирующих систем за счет модификаций измельченного мяса позволяет получить фарши различного технологического назначения.

Основным стабилизирующим фактором в таком фарше являются природные или искусственные вещества, которые воздействуют на реологию мяса рыбы, но не изменяют его пищевых достоинств. К ним относят: например, полифосфаты, натриевые и калийные соли альгиновой кислоты, карбоксиметилцеллюлоза, обычный и модифицированный крахмал, поваренная соль, белковые препараты и др., повышающие влагоудерживающую способность фарша и таким образом улучшающие его консистенцию.

Наибольшее значение из добавок для улучшения сохранности рыбного фарша имеют антиокислители и антиденатуранты. Антиоксиданты целесообразно применять в фарше из рыбы повышенной жирности. Применение антиденатурантов имеет большое значение, особенно для увеличения стойкости при хранении фарша из маложирной рыбы, например из трески или рыб частиковых пород.

К группе стабилизированного фарша можно отнести также смеси типа паст, из которых после формирования в блоки и замораживания изготавливают порционные блюда. В их состав, кроме стабилизирующих и консервирующих добавок, входят также вкусовые, ароматические и красящие вещества, вода, жир, соль и др. В сумме содержание всех добавок может достигать до 40% рыбной массы.

Одним из методов стабилизации рыбного фарша на основе физических процессов, не влияющих на биохимические изменения в мясе, является насыщение его инертным газом, чаще всего диоксидом углерода или азотом. Газ вводят в массу во время интенсивного перемешивания в герметичном куттере. Процесс обычно заключается в предварительном перемешивании массы при пониженном давлении с целью удаления воздуха. Затем в куттер подается инертный газ до достижения определенного давления смеси газа с фаршем. В зависимости от давления газа и интенсивности перемешивания фарш насыщается газом, благодаря чему его структура становится пористой. Это позволяет не только улучшать стойкость фарша при хранении, но и придавать ему желаемые реологические свойства [26].

Наибольшая эффективность процесса насыщения рыбной массы углекислым газом достигается кратковременным куттерованием фарша (1—3 мин) под давлением (около 196 кПа).

Дополнительным преимуществом использования диоксида углерода вместо других газов (например, азота) для стабилизации фарша является то, что этот газ, частично реагируя с аммиаком и триметиламином, улучшает органолептические свойства фарша.

Кроме того, рыбный фарш подвержен действию дополнительных факторов, которые значительно ускоряют эти изменения. К ним, прежде всего, относятся: разрушение первоначальной структуры мяса (измельчение); содержание в массе измельченного мяса тканей, катализирующих нежелательные процессы в фарше, например жира, красных мышц, почек, крови, кожи и др.: попадание в фарш некоторого количества воздуха в процессе отделения мяса от костей и перемешивания.

При механическом отделении мяса происходит разрушение его первоначальной структуры, ускоряются химические реакции, вероятно, в результате высвобождения ферментов из клеточных структур и контакта с субстратами. Поэтому мороженный фарш при хранении быстрее, чем филе, подвергается неблагоприятным изменениям, которые зависят от вида рыбы и ее химического состава [27].

В жирной рыбе большое значение имеет содержание подкожного жира. Например, фарш из очень жирной сельди (свыше 20 % жира) окисляется значительно быстрее, чем неразделанная рыба, а скорость окисления фарша из тощей сельди (около 5 % жира) такая же, как неразделанной рыбы. По степени окисления фарш из скумбрии с содержанием жира 17 % почти не отличается от тушек даже после 3,5 месяца хранения при температуре —28 °С. Однако в фарше любого типа из жирной рыбы содержится больше белково-липидных комплексов, чем в сырье других видов обработки.

Измельчение мяса тощей рыбы ведет к увеличению содержания продуктов распада триметиламинооксида, диметиламина и муравьиного альдегида. Растворимость белков при этом снижается. Ухудшается консистенция фарша, а также сочность и вкус после тепловой обработки.

Увеличение степени измельчения фарша, например, в результате его повторной сепарации или перемешивания без добавления стабилизаторов, ускоряет неблагоприятные изменения реологических свойств в процессе его хранения в мороженом виде, что отражается на качестве готовых изделий. Возрастают резинистость и волокнистость фарша, снижается его влагоудерживающая способность.

Наименьшей влагосвязывающей способностью обладает фарш с размером частиц 1,5—3 мм. При увеличении частиц более 1 мм водоудерживающая способность возрастает. Это обусловлено уменьшением степени повреждения первоначальной структуры мышечной ткани, увеличением доли фракции белков, растворимых в воде и набухающих в процессе ее связывания.

Наибольшие физические и химические изменения в измельченном мясе рыбы происходят в начальный период хранения (обычно до 1 мес).

Механическое разрушение мяса во время сепарации вызывает также некоторые изменения его химического состава, как правило, неблагоприятные с точки зрения сохранения качества фарша. Скорее всего, это связано с тем, что в процессе сепарации подкожный жир отделяется от кожи тщательнее, чем при филеровании. Кроме того, при сепарации из измельченного мяса удаляется некоторая часть соединительной ткани. При механическом отделении мяса содержится значительно больше жира и меньше белков стромы [28].

Присутствие тканей, катализирующих нежелательные физико-химические изменения в фарше, чаще всего связывают с недостаточно тщательным обескровливанием рыбы и неполным удалением почек во время первичной обработки. При чрезмерном прижатии ленты к барабану сепаратора в фарш попадает значительное количество красного мяса и кусочков кожи. При этом ускоряются окислительные и гидролитические процессы, происходящие в жире, а также деметилирование триметиламинооксида, уменьшение растворимости белков в мороженом рыбном фарше. Перечисленные процессы отрицательно сказываются на качестве фарша и сроках его возможного хранения.

В фарше из жирной рыбы, содержащем кровь, ткани почек, темное мясо и кожу, особенно интенсифицируются процессы окисления жира. При одинаковом содержаний в фарше (1%) сильнее всего действует кровь, слабее кожа. Кожа играет роль основного катализатора окислительных процессов жира, что, вероятно, связано с наличием подкожного жира.

В фарше из нежирной рыбы кровь, почки, кожа и темное мясо катализируют главным образом процессы гидролиза жира и разложение триметиламинооксида до диметиламина и свободных жирных кислот. Наибольшей активностью обладают почки и кровь, а самой низкой — кожа, независимо от содержания этих тканей в фарше. Остатки в фарше названных тканей снижают не только продолжительность его хранения, но и технологическую пригодность [31].

Рыбный фарш является пористым, очень липким и пластичным материалом, который подвержен воздействию воздуха, проникающим в фарш главным образом в момент сепарирования мяса и во время его перемешивания со стабилизирующими добавками. Отделять воздух от фарша с помощью предпрессовки не рекомендуется, так как возможно разрушение его крупнозернистой структуры. Только в атмосфере инертных газов фарш возможно освобождать от воздуха без заметного ухудшения его консистенции.

Увеличение срока хранения стабилизированного с помощью биохимической модификации фарша достигается в результате биохимических реакций, вызванных физическими, химическими и микробиологическими воздействиями. В механизме реакции стабилизации непосредственное участие принимают продукты из субстрата или мяса рыбы, причем само мясо не подвергается существенным изменениям при переработке.

В этом случае в измельченном мясе рыбы усиливаются реакции образования натуральных продуктов, вызывающих замедление и даже прекращение неблагоприятных изменений в мясе. Поэтому для увеличения сроков хранения рыбного фарша его механически перемешивают перед

замораживанием, добавляют воду в процессе замораживания, понижают кислотность измельченного мяса, а также применяют протеолитические ферменты [29].

3 Использование стартовых культур, молочнокислых и бифидобактерий в процессе производства рыбного фарша

Первый патент на использование стартовых культур при производстве ферментированных продуктов был получен в 40-е годы XX века в США, однако только в 1960-е годы их производство стало массовым.

В настоящее время в мире существует множество различных стартовых культур, причем, для того чтобы правильно подобрать стартовую культуру, предназначенную для конкретного производства, необходимо учесть следующие их основные функции:

Быстрое снижение уровня pH в продукте. Молочнокислые бактерии, входящие в состав стартовых культур, перерабатывают сахар, образуя молочную кислоту. При этом pH продукта снижается до необходимого уровня в течение 24-48 ч, создавая оптимальные условия для уплотнения консистенции и быстрого равномерного высушивания.

Образование стабильного цвета готового продукта. Известно, что наиболее полно обеспечивает интенсивность цвета, вкус и аромат продукта присутствие стафилококков, входящих в состав стартовых культур. Стафилококки вырабатывают фермент нитратредуктазу (данный фермент способствует образованию цвета готового продукта), снижают количество остаточного нитрата в продукте.

Гетероферментативные молочнокислые бактерии, имеющиеся в сырье, образуют не только молочную кислоту, но и перекиси, которые могут вызывать обесцвечивание продукта, появление пор, окисление и прогоркание жиров. Фермент каталаза, вырабатываемый стафилококками, активно разрушает эти перекиси и позволяет стабилизировать качество готового продукта при хранении.

Образование интенсивного вкуса и аромата. Вкус и аромат ферментированных колбас образуется за счет протеолитической и липолитической активности стафилококков и дрожжей. Например, штамм *Staphylococcus xylosus* используют для производства продуктов, отличающихся насыщенным ароматом.

Подавление гнилостной и патогенной микрофлоры. Так как низкий уровень pH негативно влияет на рост всех видов патогенных микроорганизмов, то снижение pH за счет образования молочной кислоты повышает безопасность готового продукта.

Компания «Хр. Хансен» предлагает ассортимент стартовых культур под торговой маркой «Бактоферм». Например, «Бактоферм F-BR 18» представляет композицию штаммов *Staphylococcus carnosus* и *Lactobacillus sake*, которые позволяют получить продукт с хорошими органолептическими характеристиками. Штамм *Staphylococcus carnosus* придает продукту стабильный цвет. Основной компонент композиции - штамм *Lactobacillus sake*

- мягко снижает pH до 5,0-5,2. Этот штамм обладает высокой устойчивостью к соли [34].

Стартовая культура «Бактоферм SM 194» является уникальной, так как ее можно использовать для производства всех видов ферментированных продуктов. В ее состав входят 5 штаммов: *Staphylococcus carnosus*, *Staphylococcus xylosus*, *Lactobacillus Sake*, *Pediococcus pentosaceus*. Смесь из штаммов была разработана специально для воссоздания микрофлоры, которая образуется при производстве рыбного фарша по классической технологии без использования стартовых культур. Смесь педиококков, размножающихся при высокой температуре ферментации, и лактобацилл, которые активны и при 10 °C, позволяет использовать данную культуру, так же как и «Бактоферм F-BR 18», в широком температурном диапазоне [29].

Для интенсификации процессов созревания изделий используют множество различных видов и штаммов молочнокислых и денитрифицирующих микроорганизмов. К настоящему моменту накопилось большое количество данных об использовании бифидобактерий при производстве лечебных молочных продуктов, а также разрабатываются новые технологии мясных продуктов с использованием бифидобактерий. Например, была сконструирована комбинированная закваска, включающая в себя бифидобактерии и молочнокислые бактерии. Подбор микроорганизмов осуществлялся с учетом активности кислотообразования, продолжительности сквашивания, количества жизнеспособных клеток, устойчивости к соли, фенолу и желчи [32, 33].

Существуют определенные исследования [34, 35] по изучению микрофлоры рыбного фарша. В 1 г сырого рыбного фарша содержится несколько десятков миллионов микробных клеток и среди них зачастую присутствует нежелательная микрофлора, наличие которой по санитарным требованиям в готовых пищевых продуктах не допускается, а также молочнокислые бактерии, благоприятно влияющие на ароматические и вкусовые качества готовых продуктов.

В технологии производства ферментированного рыбного фарша большое значение имеет возможность создания условий для отмирания нежелательной и интенсивного развития полезной микрофлоры. В этом направлении очень перспективным оказалось добавление в фарш чистых культур молочнокислых бактерий, которые обладают способностью подавлять развитие нежелательной микрофлоры и продуцировать вещества, усиливающие аромат и вкус продуктов [33]. Например, при использовании в качестве стартовых культур *Lact. Plantarum* и *Lact. fermenti* значительно улучшаются органолептические показатели фарша, а также сокращается длительность технологического процесса [30].

Данные исследователей Потаповой К.В., Левина Н.П. и Страхова Г.Г. [32] подтвердили целесообразность использования при производстве ферментированного фарша пробиотических штаммов *Lactobacillus casei* LC-01 и *Bifidobacterium lactis* Bb-12 в комбинации с традиционной стартовой культурой Бактоферм T-SPX. Оба пробиотических штамма растут и сохраняют

жизнедеятельность в процессе выработки и хранения изделий. Однако культура *Lactobacillus acidophilus* La-5 теряют свои свойства в процессе технологического производства, поэтому ее нельзя рекомендовать для использования.

На ароматические характеристики благотворное влияние оказывают некоторые виды дрожжей и микрококки [7, 8]. К примеру, выделены дрожжи и бактерии типа микрококков, и после селекции этих штаммов получены чистая культура, при добавлении которой в фарш сократилась длительность сушки и увеличился срок хранения [13, 14].

Изучение влияния отдельных видов молочнокислых бактерий и различных видов ферментов, в том числе и тканевых, на течение технологических процессов при изготовлении фарша, показало, что молочнокислые бактерии вытесняют другие виды микроорганизмов и улучшают органолептические показатели готовых продуктов [19, 20, 21].

Исследования Р. Бранковой предлагают основные положения селекции микроорганизмов и дают последовательность проведения отбора активных штаммов микрококков и лактобацилл, являющихся заквасочными культурами. Отмечено, что при отборе культур для дальнейшего выращивания достаточно изолировать и селекционировать самые активные штаммы фарша. В настоящее время значительное место занимают исследования, направленные на изучение влияния микробных протеаз на свойства рыбного сырья [18].

Анализ литературных источников, опубликованных в последнее время, свидетельствует о расширении диапазона использования бактериальных культур в производстве фаршевых, комбинированных продуктов, при обработке малоценного сырья.

Специалистами МГУПБ [14] были проведены исследования и сформулированы основные принципы подбора компонентов для создания новой серии биодобавок пробиотического действия для рыбных продуктов лечебно-профилактического назначения. Учитывая устойчивую тенденцию использования сельскохозяйственных культур для обогащения рыбных продуктов, а также частичной замены высококачественного сырья коллагенсодержащим, была разработана серия БАД, в состав которых входят многокомпонентные растительные композиции (морковь, капуста, свекла, пшеничные и кукурузные отруби) в разных сочетаниях, ферментированные высокоактивными штаммами молочнокислых бактерий вида *Lactobacillus plantarum*, а также БАД на основе белкового продукта из рубца.

Снижение pH можно регулировать только с помощью соответствующего подбора стартовых культур. Отлично подходят стартовые культуры «Био-старт-Дуо» (Biostart-Duo). Подобная культура регулирует развитие полезной флоры в продукте. Снижение показателя pH с помощью каталазообразующих микроорганизмов предотвращает прогоркание, что, естественно, оказывает положительное влияние на стойкость фарша при хранении. Кроме того, эта культура активно воздействует на образование цвета и подавляет развитие нежелательных микроорганизмов на начальной фазе. Было выявлено, что с помощью пробиотических молочнокислых

бактерий *L. casei* можно производить высококачественные рыбные фарши, так как даже в конце процесса созревания бактерии *L. casei* присутствовали в них в довольно большом количестве (10^8) [8].

В настоящее время многие ученые ведут поиск новых видов микроорганизмов с целью использования их в пищевой промышленности. Изучена большая группа бактерий рода *Propionibacterium* и накоплен определенный практический опыт применения этих микроорганизмов при производстве разных продуктов питания. Пропионовокислые солеустойчивые бактерии обладают низкой кислотообразующей способностью, синтезируют значительное количество витамина B_{12} , жирных кислот, аминокислот, липидов и фосфолипидов.

Сотрудники Восточно-Сибирского государственного технологического университета [13] установили, что концентрат пропионовокислых бактерий, используемый при производстве колбас, обладает высокой устойчивостью к предусмотренным рецептурой нормам поваренной соли и нитрита натрия, а также позволяет снизить количество вносимого нитрита на 30 % от установленной нормы (без ухудшения цвета готовых колбасных изделий). А также было выявлено, что продукты жизнедеятельности пропионовокислых бактерий способствуют снижению величины pH фарша, поддерживая ее значение на определенном уровне.

Применение определенных штаммов дрожжей и мицелиальных грибов в составе стартовых культур позволяет интенсифицировать производство рыбных продуктов.

Мицелий грибов и дрожжевые колонии играют роль «защитного барьера» от нежелательной (патогенной) микрофлоры, спорами которой очень часто обсеменено оборудование и помещения комбинатов. Доброкачественные плесени и дрожжи являются антагонистами в отношении санитарно-показательной микрофлоры и не позволяют ей проникать внутрь фарша. Использование штаммов дрожжей и мицелиальных грибов в производстве ферментированных рыбных продуктов обуславливает формирование ряда вкусоароматических характеристик, придающих таким изделиям особую специфичность и популярность на рынке рыбных продуктов. Это объясняется тем, что плесневые грибы и дрожжи синтезируют липолитические и протеолитические ферменты, которые принимают участие в ароматообразовании, а также ускорении созревания. Участие микроорганизмов в процессах протеолиза, липолиза и последующих биохимических процессах созревания приводит к образованию свободных жирных кислот и аминокислот, а также других веществ, таких как метилкетоны, первичные и вторичные спирты, эфиры, альдегиды, аммиак, серосодержащие компоненты, составляющие вкус и аромат продукта [19]. В дальнейшем некоторые аминокислоты - валин, изолейцин, лейцин - образуют под действием ферментов микроорганизмов альдегиды (2-метилпропаналь, 2- и 3-метилбутаналь), которые также участвуют формировании аромата ферментированных продуктов [20].

В числе штаммов дрожжей и мицелиальных грибов, допущенных к

применению в пищевой промышленности для ферментации пищевого сырья, представлены благородные плесени рода *Penicillium* *P. camemberti*, *P. candidum*, *P. nalgiovense*, *P. roqueforti* и дрожжи *Candida famata*, *Debaryomyces hansenii*, *Debaryomyces vanriji*, *Debaryomyces polymorphus*. Дрожжи и мицелиальные грибы за долгие годы применения проявили себя как безопасные для здоровья человека.

Однако известна способность определенных видов мицелиальных грибов синтезировать вредные для здоровья человека микотоксины. Мицелиальные грибы вида *Penicillium camembertii* генетически способны синтезировать микотоксины - циклопиазоновую кислоту (ЦПК) и ругуловазины А и В [12]. ЦПК - токсин, приводящий к негативным изменениям в печени, почках и других органах. Ругуловазины А и В по химической природе - типичные алкалоиды, присутствие которых в продуктах питания подлежит жесткому контролю, так как они относятся к наркотическим веществам.

С учетом культурально-морфологических, технологических свойств а также симбиоза отобранных штаммов дрожжей, мицелиальных грибов и молочнокислых микроорганизмов разработана бактериальная закваска «Дебарсплюс», в которую помимо молочнокислых микроорганизмов включены мицелиальные грибы и дрожжи [13]. Введение такой бактериальной закваски осуществляется непосредственно в куттер или мешалку на стадии составления фарша. Мицелиальные грибы и дрожжи относятся к аэробным микроорганизмам, для роста которых необходим кислород. Поэтому при созревании мясных изделий споры грибов и дрожжей прорастают на поверхности, образуя плотный равномерный налет.

Обработку проводили молочнокислыми бактериями – использовали чистую культуру *Lactobacterium casei* и бактериальный препарат «Био-антибут» (видовой состав препарата: *Str. Lactis*, *Str. Diacetilactis*, *Str. Cremoris*, *Leuc. Citrovorum*).

Современные подходы к использованию ферментных систем в значительной мере включают в себя поиск новых видов микроорганизмов, способных интенсифицировать процесс ферментации с одновременным улучшением многих органолептических и структурно-механических свойств.

Например, в Институте микробиологии и вирусологии Министерства образования и науки РК [16] выделены из заливочных рассолов и идентифицированы микроорганизмы, изучены их морфологические, антагонистические свойства, протеолитическая активность, денитрифицирующая способность и отношение к сахарам.

Во многих исследовательских работах [17, 18, 19, 20] для полноценного использования мясных ресурсов сырье с большим содержанием соединительной ткани обрабатывают ферментными препаратами, что в конечном итоге улучшает биологическую ценность, повышает функционально-технологические свойства сырья и качество готовых изделий. Специалистами МГАПБ и Института генетики и цитологии СО РАН был разработан и апробирован в лабораторных условиях иммобилизованный ферментный

препарат - иммозим - в технологии фаршевых мясных изделий [21, 22].

Согласно данным [14, 15], при проведении серии экспериментов по изучению качественной картины влияния пепсинов на мышечную и соединительную ткани говядины установлено, что существенные морфологические изменения, вызванные действием ферментного препарата, характерны как для мышечнотканых, так и для соединительнотканых структурных элементов мяса. Выяснено, что ферментные препараты пепсина обладают четко выраженной пептидазной активностью в отношении миофибриллярных, саркоплазматических белков и коллагена.

Журавская Н.К. и Изотов О.В. [6] в результате исследований выяснили, что повышение качественных характеристик быстрозамороженных мясных рубленых полуфабрикатов, может быть достигнуто за счет модификации мясного сырья ферментным препаратом (применяли коллагенолитическую протеиназу, вырабатываемую на ЗАО «Прогресс» из внутренности краба) и использования растительных наполнителей, повышающих стабильность свойств липидной фракции мясных продуктов.

Разработан новый оригинальный ферментный препарат пилорин, обладающий протеолитической, гиалуронидазной и амилазной активностью. Комплексное воздействие данного ферментного препарата на различные белки мяса обеспечивает хороший ферментирующий эффект, ускорение процесса созревания в посоле, увеличение выхода и улучшение качества готовых изделий [9].

Учеными ВНИИМПа совместно с Институтом молекулярной генетики РАН, Институтом биохимии и физиологии микроорганизмов имени Г.К. Скрябина [10] создан биологически активный ферментный препарат, продуцентом которого является *Serratia proteamaculans*-94. Опытные данные показали, что внесение 0,15 % ферментного препарата увеличивало перевариваемость белков *in vitro* на 20,6 % по сравнению с контрольным образцом.

Постоянно растет сфера применения биотехнологических решений в пищевой промышленности. Перспективам применения биотехнологических методов в этой промышленности посвящено большое количество публикаций.

Также большое значение имеет использование методов генной инженерии и молекулярной биологии. Например, они позволяют получать из дешевого сырья сычужный фермент - химозин, подслащивающие вещества, пищевые добавки [3].

Ruttlof H. [10] особое внимание обращает на большую актуальность получения ароматических веществ на основе достижений и методов биотехнологии. Проведены анализы образования этих веществ под действием ферментов и отмечено, что в процессе метаболизма микроорганизмов также происходит образование соединений, усиливающих действие ароматических веществ.

В работах некоторых ученых [11] обращается внимание на проблему превращения отходов растительного и животного происхождения, образующиеся в отдельных отраслях в пищевой промышленности, в пищевые

продукты. Отмечено, что наиболее простой путь ее решения - скармливание их животным.

В настоящее время существует возможность получения микробиологическими методами практически любого необходимого фермента или ферментного препарата после выбора соответствующего рода, вида или штамма микроорганизмов и заданных условий культивирования. Это имеет большое значение для рыбной промышленности, так как, исходя из литературных данных, можно увидеть, как путем добавления определенных ферментных препаратов ускоряются желаемые биохимические процессы, совершенствуются технологические процессы производства, а также улучшается качество продукта [12, 13, 14].

Существуют исследовательские разработки в области ферментативного гидролиза побочных продуктов животного происхождения, для чего использовали пепсин, папаин, нейтразу, алкалазу [15].

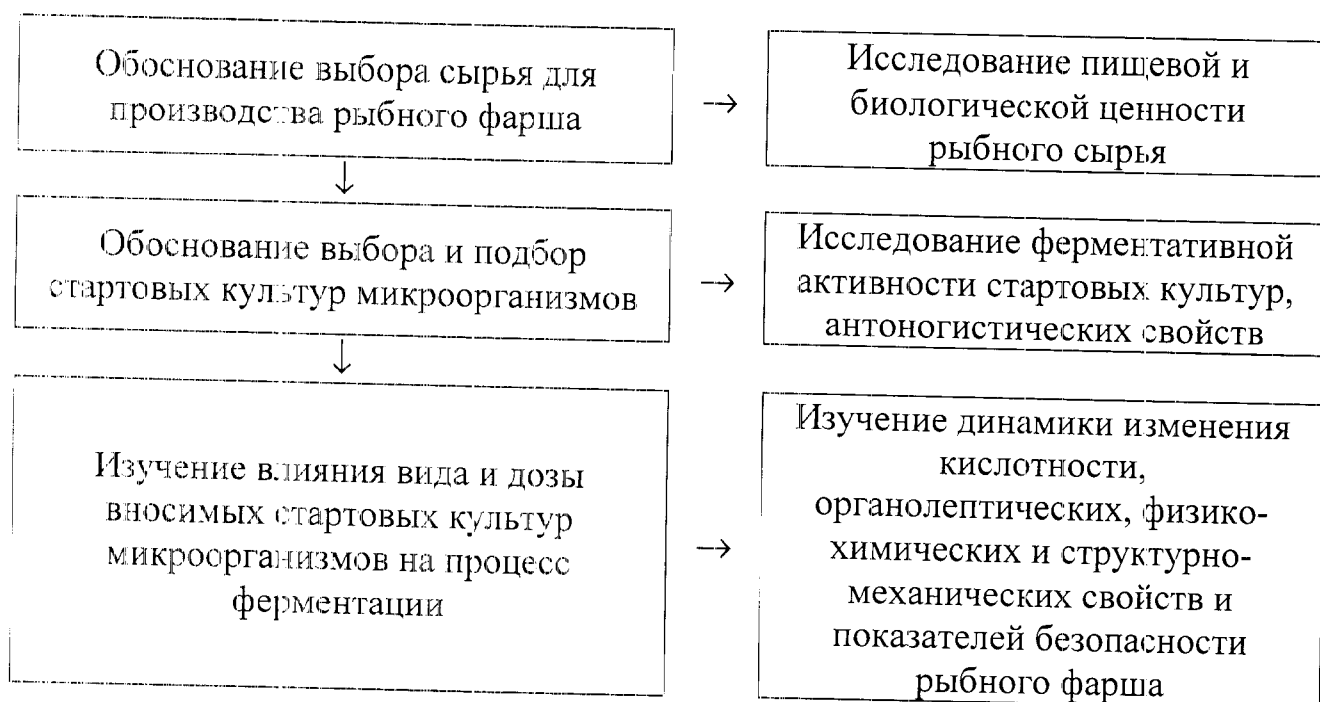
Однако надо отметить, что в большинстве случаев использование растворимых ферментов в пищевой промышленности ограничено из-за относительно большой стоимости чистых препаратов, большой лабильности и сложности их отделения от реагентов и конечных продуктов реакций. Используя ферментные препараты, многие процессы невозможно перевести на непрерывный технологический режим, а также остановить протекание ферментативной реакции на нужной стадии [16, 17].

Поэтому наиболее перспективным фактором в использовании ферментов и ферментных препаратов является вопрос о применении в пищевой промышленности иммобилизованных ферментов, которые имеют ряд преимуществ перед нативными: специфичность и активность, типичные для биокатализаторов; термостабильность; устойчивость к реакции среды, в которой происходит модификация субстрата; возможность использования в непрерывных технологических процессах.

Л.В. Антиповой, О.А. Решетник, В.Я. Пономаревым [19] в качестве препаратов протеолитических ферментов использовали препараты мегатерин Г10Х (получен на основе продуцента *Bacillus megaterium*) и протосубтилин Г10Х (препарат микробной протеиназы *Bacillus subtilis*) [20].

4 ОРГАНИЗАЦИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

4.1 Схема проведения эксперимента



4.2 Объекты и методы исследований

4.2.1 Объекты исследований

Объектами исследований являются рыбный фарш, полученный из частиковых рыб (лещ, окунь, плотва) и стартовые культуры микроорганизмов.

4.2.2 Методы отбора проб и методы исследований

Отбор проб производили в соответствии с ГОСТ 7631—85

Подготовка к анализу средней пробы свежей, охлажденной, мороженой рыбы и пищевого рыбного фарша.

Рыбу, отобранную для анализа, очищают от механических загрязнений, целых и крупнодробленых прыностей и чешуи. Обмывать рыбу не допускается. Мороженую рыбу предварительно размораживают до температуры в толще рыбы минус 1 °С.

Среднюю пробу, составленную из мелкой рыбы, массой экземпляра 0,1 кг и менее, размалывают без разделки.

При подготовке средней пробы, составленной из рыбы массой экземпляра от 0,1 до 1 кг, рыбу разделяют на филе: отделяют голову и плавники, разрезают тушку по брюшку и удаляют все внутренности вместе с икрой или молоками; разрезают вдоль спинки, удаляют позвоночник и, по возможности, все ребра и кожу.

У рыбы свежей, охлажденной, мороженой удаляют чешую, не удаляя кожу.

Среднюю пробу мелкой неразделанной рыбы дважды пропускают через

ручную мясорубку или один раз через электрическую мясорубку. Фарш тщательно перемешивают, квартую и часть его в количестве 100—200 г переносят в широкогорлую банку с плотно закрывающейся крышкой.

Среднюю пробу мороженого рыбного фарша размораживают на воздухе до температуры 0—2 °С, тщательно перемешивают и переносят в широкогорлую банку с притертой пробкой.

При определении водоудерживающей способности среднюю пробу делят на две равные части. Одну часть пробы, предназначенную для определения водоудерживающей способности, размораживают до 3—4 °С, разделяют на филе, удаляя кости, и при необходимости пропускают через мясорубку. Полученный фарш тщательно перемешивают и помешают в широкогорлую банку с плотно закрывающейся крышкой.

После определения физических показателей (длины, массы нетто, составных частей) и органолептической оценки по ГОСТ 7631—85 пробу освобождают от несъедобных частей (кости, целые и крупнодробленые пряности и др.), плотную часть пропускают через мясорубку, смешивают с жидкой фракцией (при ее наличии) и растирают в ступке до однородной массы.

Методы определения азота летучих оснований, аммиака и сероводорода (ГОСТ 7636-85)

Определение азота летучих оснований титриметрическим методом

Сущность метода

Свободные и связанные летучие основания отгоняют с паром. Образующий аммиак взаимодействует с серной кислотой. Избыток серной кислоты оттитровывают щелочью.

Аппаратура, материалы и реактивы

Весы аналитические класса 2 с пределами измерения от 0 до 200 г по ГОСТ 24104—88

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709—72.

Часы механические по ГОСТ 10733—79.

Аппарат для отгонки вместимостью 0,7—1,0 дм³ (черт. 1).

Колба коническая или плоскодонная по ГОСТ 25336—82, вместимостью 500 см³.

Бюретка по ГОСТ 29251—91, вместимостью 25 или 50 см³ с делениями на 0,1 см³.

Электроплитка бытовая по ГОСТ 14919—83.

Капельница по ГОСТ 25336—82.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, раствор 0,05 моль/дм³ (0,1 н).

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328-77, раствор 0,1 моль/дм³ (0,1 н).

Магния окись по ГОСТ 4526—75.

Парафин по ГОСТ 23683-89.

Метиловый красный, раствор 0,2 г/дм³ (0,02 %-ный): растворяют 0,02 г метилового красного в 100 см³ спирта 600 г/дм³ (60 %-ного).

Проведение анализа

Собирают аппарат (черт. 1), состоящий из отгонной колбы 4, каплеуловителя 3, парообразователя 2, холодильника 5, нагревательного элемента 1, приемника 6. Всю систему предварительно пропаривают в течение 10—15 мин.

Навеску исследуемого продукта массой от 9 до 10 г, взвешенную с абсолютной погрешностью не более 0,01 г, количественно переносят 250 см³ дистиллированной воды в отогнанную колбу 4, туда же добавляют 1 г окиси магния и, во избежание вспенивания, кусочек чистого парафина. Колбу закрывают пробкой с каплеуловителем 3, соединяют с холодильником 5 и парообразователем 2.

Подогревая колбу на слабом огне, пропускают в нее пар и проводят отгонку в течение 30 мин, считая с момента появления капли дистиллята в холодильнике. Дистиллят собирают в приемник 6, в который предварительно внесено 15—25 см³ 0,05 моль/дм³ раствора серной кислоты. Конец трубки холодильника должен быть погружен в серную кислоту.

За 5-7 мин до окончания отгонки конец холодильника вынимают из раствора.

По окончании отгонки конец трубки холодильника обмывают водой в приемную колбу и избыток кислоты в ней оттитровывают раствором гидроокиси натрия 0,1 моль/дм³ в присутствии 5 капель метилового красного до перехода окраски от розовой до слабожелтой.

Параллельно с рабочим проводят контрольный анализ без навески исследуемого образца.

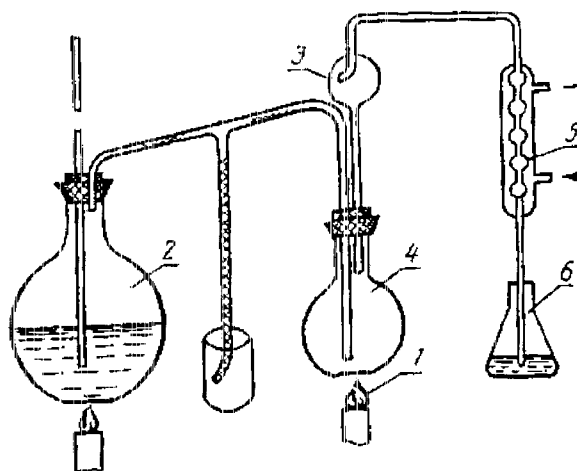


Рис. 3

1- нагревательный аппарат, 2- парообразователь, 3- каплеуловитель, 4- отгонная колба, 5- холодильник, 6- приемная колба.

Обработка результатов

Массовую долю азота летучих оснований (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{(V - V_1) \cdot 0.0014 \cdot K \cdot 100}{m}$$

где, V — объем раствора 0,1 моль/дм³ гидроокиси натрия, израсходованный на титрование серной кислоты в контрольном анализе, см³;

V_1 - объем раствора 0,1 моль/дм³ гидроокиси натрия, израсходованный на титрование серной кислоты в рабочем анализе, см³;

0,0014 — количество азота;

K - коэффициент перерасчета на точный раствор 0,1 моль/дм³ гидроокиси натрия;

m - масса исследуемого образца, г.

вычисления проводят до третьего десятичного знака.

Определение азота летучих оснований колориметрическим методом (с реактивом Несслера)

Сущность метода

Свободные и связанные летучие основания отгоняют с паром. Аммиак определяют после обработки дистиллята реактивом Несслера.

Аппаратура, реактивы и материалы.

Фотокалориметр или спектрофотометр с пределами измерения оптической плотности от 0 до 1,3.

Аппарат для встряхивания.

Аппарат для отгонки.

Весы аналитические класса 2 с пределами измерений от 0 до 200 г по ГОСТ 24104—83.

Цилиндр мерный с пришлифованной пробкой по ГОСТ 1770-74, вместимостью 200 см³ или коническая колба по ГОСТ 25336—82, вместимостью 250—300 см³.

Пипетки по ГОСТ 29227-91, вместимостью 1, 2, 5, 10 и 25 см³.

Бюретка по ГОСТ 29251—91, вместимостью 25 см³ с делениями на 0,1 см³.

Пробирка по ГОСТ 25336—82, диаметром 20-30 мм.

Воронка химическая по ГОСТ 25336—82, диаметром 60—80 мм.

Колбы мерные по ГОСТ 1770—74, вместимостью 50, 500 и 1000 см³.

Йод по ГОСТ 4159-79.

Калий йодистый по ГОСТ 4232-74.

Ртуть по ГОСТ 4658-73.

Вода дистиллированная, безаммиачная, приготовленная по ГОСТ 4517-87.

Подготовка к анализу

Приготовление реактива Несслера

22,5 г йода растворяют в 20 см³ воды, содержащей 30 г йодистого калия. К раствору йода прибавляют 30 г металлической ртути и сильно встряхивают до исчезновения окраски от йода. Если после этого раствор не будет давать с крахмалом реакцию на йод, к нему прибавляют по каплям раствор йода в йодистом калии до положительной реакции. После этого раствор разбавляют водой 200 см³, перемешивают и прибавляют к нему 375 см³ раствора гидроокиси натрия 100 г/дм³ (10 %-ного); дают раствору отстояться и сливают сифоном в склянку оранжевого стекла. Реактив хранят в темноте.

Приготовление раствора хлористого аммония

1,9095 г дважды перекристаллизованного и высушенного при комнатной температуре до постоянной массы хлористого аммония растворяют в мерной колбе вместимостью 1 дм³ (основной раствор). Этот раствор, содержащий 0,5 мг азота в 1 см³, может сохраняться в течение нескольких месяцев в темном прохладном месте. Перед началом работы 5 см³ основного раствора отбирают пипеткой в мерную колбу вместимостью 500 см³ и доводят объем дистиллированной водой до метки рабочий раствор). Этот раствор содержит 0,005 мг азота в 1 см³.

Магнезиальное молоко

5 г окиси магнезии, отвешенных с абсолютной погрешностью не более 0,01 г, помещают в фарфоровую ступку и, отмерив цилиндром 95 см³ дистиллированной воды, приливают ее небольшими порциями, тщательно растирая густую массу пестиком. Гомогенизированную массу переносят остатком воды через воронку в склянку или колбу с притертой пробкой. Взвесь перед использованием тщательно взбалтывают и, не давая осесть осадку, отбирают пипеткой с широким отверстием.

Проведение анализа

От 9 до 10 г исследуемого продукта, взвешенных с абсолютной погрешностью не более 0,01 г, переносят в мерный цилиндр с притертой пробкой вместимостью 200 см³ или колбу вместимостью 250—300 см³, заливают дистиллированной водой до объема 100 см³ (при применении колбы наливают 90 см³ воды) и встряхивают на аппарате в течение 10 мин со скоростью 40—50 качаний в минуту. Встряхивание можно заменить настаиванием в течение 20 мин при периодическом взбалтывании.

Взвесь фильтруют через марлю, уложенную на воронку диаметром 60—80 мм.

Отгонку летучих оснований проводят в аппарате, аналогичном приведенному в пп. 3.2.1.3 (рис 1), но меньшей вместимости (100 см³).

Предварительный парообразователь доводят до кипения и собранный аппарат пропаривают в течение 5—10 мин.

В дистиллированную колбу вносят 5 см³ профильтрованной вытяжки, добавляют 2 см³ магнезального молока 50 г/дм³ и проводят отгонку с паром в течение 10 мин, считая с момента появления капли дистиллята в холодильнике. Дистиллят собирают в приемник (широкая пробирка). Предварительно в приемник вносят 1—2 см³ раствора 0,05 моль/дм³ серной кислоты, в которую опускают конец трубки холодильника. По окончании отгонки последний обмывают водой в приемную пробирку.

Дистиллят переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, смывают приемную пробирку и разбавляют дистиллированной водой до 3/4 объема колбы. Одновременно в три мерные колбы вместимостью 50 см³ отбирают 5, 10 и 25 см³ рабочего стандартного раствора хлористого аммония и добавляют безаммиачной воды до 3/4 их объема.

Во все колбы добавляют по 1 см³ раствора сегнетовой соли 500 г/дм³, взбалтывают, добавляют по 2 см³ реактива Несслера, доводят объемы до метки

безаммиачной водой и перемешивают взбалтыванием.

Растворы оставляют в покое на 10—15 мин, после чего определяют оптическую плотность фотоэлектроколориметром при длине волны 400 нм в кюветах с рабочей длиной 10 мм по отношению к контрольному раствору.

Количество азота, соответствующее определенной оптической плотности, рассчитывают по градуировочному графику.

Построение градуировочного графика

Готовят ряд разведений раствора хлористого аммония с известной концентрацией. Для этого в мерные колбы вместимостью 50 см³ из бюретки последовательно вносят указанные в табл. 7 количества рабочего раствора хлористого аммония и доводят объем дистиллированной водой до метки.

Таблица 7

Номер колбы	Количество рабочего раствора хлористого аммония, см ³	Количество азота в колбе, г	Номер колбы	Количество рабочего раствора хлористого аммония, см ³	Количество азота в колбе, г
1	10	0,000050	5	30	0,000150
2	15	0,000075	6	35	0,000175
3	20	0,000100	7	40	0,000200
4	25	0,000125	8	45	0,000225

Оптическую плотность растворов определяют при длине волны 400 нм в кюветах с рабочей длиной 10 мм.

По полученным данным строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс содержание азота (г в 50 см³), на оси ординат — соответствующую оптическую плотность.

Обработка результатов

Массовую долю азота летучих оснований (X₂) в процентах вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{m_1 - V \cdot 100}{m V_1}$$

где, m — масса образца, взятая для приготовления вытяжки, г;

m₁ — массовая доля азота, найденная по градуировочному графику, г;

V — объем смеси, полученный при приготовлении вытяжки из навески,

см³;

V_1 — объем профильтрованной вытяжки, взятый для отгонки летучих оснований, см³.

За окончательный результат принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,001 %. Вычисления проводят до третьего десятичного знака.

Определение аммиака (качественная реакция)

Сущность метода

Метод основан на взаимодействии аммиака, образующегося при порче рыбы, с соляной кислотой и появлении при этом облачка хлористого аммония.

Аппаратура, материалы и реактивы

Пробирка химическая по ГОСТ 25336—82, диаметром не менее 20 мм.

Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, раствор 250 г/дм³ (25 %-ный).

Спирт этиловый пищевой по ГОСТ 5963—67, раствор 950 г/дм³ (95 %-ный).

Эфир медицинский.

Подготовка к анализу

Приготовление реактива Эбера

Смешивают одну часть соляной кислоты 250 г/дм³ (плотность 1120 кг/м³), три части этилового спирта 950 г/дм³ и одну часть серного эфира.

Проведение анализа

В широкую пробирку наливают 2—3 см³ смеси Эбера, закрывают ее пробкой и встряхивают 2—3 раза.

Вынимают пробку из пробирки и сразу же закрывают ее другой пробкой, через которую продета тонкая стеклянная палочка с загнутым концом. На конец палочки должен быть прикреплен кусочек исследуемого мяса рыбы. Исследуемый объект должен иметь температуру, наиболее близкую к температуре воздуха лаборатории в момент проведения анализа. Мясо вводят в пробирку так, чтобы не запачкать стенок пробирки и чтобы оно находилось на расстоянии 1—2 см от уровня жидкости.

Обработка результатов

Через несколько секунд в результате реакции аммиака с соляной кислотой образуется облачко хлористого аммония.

Интенсивность реакции обозначается следующим образом:

- реакция отрицательная;
- реакция слабоположительная (быстро исчезающее расплывчатое облачко);
- ++ реакция положительная (устойчивое облачко, появляющееся через несколько секунд после внесения мяса в пробирку с реактивом);
- +++ реакция резко положительная (облачко появляется сразу после внесения мяса в пробирку с реактивом).

Определение сероводорода (качественная реакция)

Сущность метода

Метод основан на взаимодействии сероводорода, образующегося при

порче рыбы, со свинцовой солью с появлением темного окрашивания вследствие образования сернистого свинца.

Аппаратура, реактивы и материалы

Бюксы по ГОСТ 25336-82, вместимостью 40-50 см³.

Натрия гидроксид по ГОСТ 4328-77, раствор 330 г/дм³ (33 %-ный).

Свинец уксуснокислый по ГОСТ 1027-67, раствор 40 г/дм³ (4 %-ный).

Бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТ 12026—76.

Весы лабораторные технические класса 1 с пределами измерений от 0 до 1000 г.

Подготовка к анализу

Приготовление раствора свинцовой соли

К раствору уксуснокислого свинца 40 г/дм³ добавляют раствор гидроксида натрия 300 г/дм³ до растворения образующегося вначале осадка гидрата оксида свинца (необходимо избегать большого избытка щелочи). Полученный раствор фильтруют через бумажный фильтр.

Проведение анализа

15—25 г исследуемого фарша помещают рыхлым слоем в бюксу вместимостью 40—50 см³. В бюксу подвешивают горизонтально над фаршем полоску плотной фильтровальной бумаги, на поверхность которой, обращенной к фаршу, нанесены 3—4 капли раствора свинцовой соли. Диаметр капли 2—3 мм. Расстояние между бумагой и поверхностью фарша должно быть 1 см.

Бюксу закрывают сверху крышкой, зажимая фильтровальную бумагу между крышкой и корпусом бюксы, и оставляют стоять при комнатной температуре.

Параллельно проводят контрольный анализ без навески продукта. По истечении 15 мин бумагу снимают и сравнивают ее окраску с окраской бумаги, смоченной тем же раствором свинцовой соли (контрольный анализ).

При наличии в исследуемом образце свободного сероводорода происходит побурение или почернение участков бумаги, смоченных раствором свинцовой соли.

Интенсивность реакции обозначают следующим образом:

- реакция отрицательная;
- ± следы окрашивания капли;
- + реакция слабopоложительная (бурое окрашивание по краям капли);
- ++ реакция положительная (бурое окрашивание всей капли, более интенсивное по краям);
- +++ реакция резко положительная (интенсивное темно-бурое окрашивание всей капли).

Методы определения воды

Определение массовой доли воды высушиванием при 100-105 °С

Сущность метода

Метод основан на выделении (испарении) воды из продукта при тепловой обработке и определении изменения массы его взвешиванием.

Метод применяется для анализа рыбы, морских млекопитающих, морских беспозвоночных и продуктов их переработки.

Аппаратура, материалы и реактивы

Весы аналитические класса 2 с пределами измерений от 0 до 200 г по ГОСТ 24104—88. Шкаф сушильный лабораторный. Эксикатор по ГОСТ 25336—82.

Термометр ртутный стеклянный лабораторный с пределами измерений от 0 до 200 °С по ГОСТ 28498-90.

Стаканчики для взвешивания (бюксы) стеклянные по ГОСТ 25336—82 или металлические. Песок силикатный речной или морской очищенный и прокаленный.

Проведение анализа

Навеску анализируемой пробы от 1,5 до 2 г (3—4 г для паюсной икры), взвешенную с абсолютной погрешностью не более 0,001 г, помещают в чистую высушенную и тарированную бюксу со стеклянной палочкой, при помощи которой распределяют навеску продукта в бюксе ровным тонким слоем. Навеска исследуемого продукта может быть увеличена до 5 г при использовании ее после высушивания для определения Содержания жира. Бюксу закрывают притертой крышкой, взвешивают на аналитических весах и высушивают в сушильном шкафу при 100—105 °С до постоянной массы.

Навески продуктов, за исключением сушеных, вялых и обработанных холодным копчением, первые 2 ч сушат при 60—80 °С. Навески продуктов с массовой долей жира более 20 % необходимо первые 2 ч сушить при температуре 60—65 °С, а с массовой долей жира более 40 % (печень тресковых рыб и т. д.) — 2 ч при 60—65 °С в токе инертного газа.

Первое взвешивание проводят через 3 ч после начала сушки. Последующие — через 30—40 мин.

Постоянная масса считается достигнутой, если разница между двумя взвешиваниями не превышает 0,001 г.

Перед каждым взвешиванием бюксу с пробой закрывают крышкой и охлаждают 30 мин в эксикаторе.

Для рыбы и других продуктов, способных при высушивании спекаться в плотную массу, в бюксу предварительно вносят 5—10 г песка и навеску продукта тщательно перемешивают. Кварцевый песок предварительно очищают следующим образом: промывают водопроводной чистой водой, заливают раствором соляной кислоты (1 : 1) на сутки, тщательно промывают водопроводной, а затем дистиллированной водой до исчезновения кислой реакции на лакмус, высушивают, прокаливают и просеивают.

Очистку песка описанным выше способом проводят во всех случаях, где требуется использование песка.

Обработка результатов

Массовую долю воды (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_3 = \frac{(m_1 - m_2) 100}{m_1 - m}$$

где m — масса бюксы с песком, г;

m_1 — масса бюксы с навеской и песком до высушивания, г;

m_2 — масса бюксы с увеской и песком после высушивания, г.

За окончательный результат принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,5 %.

Вычисление проводят до первого десятичного знака.

Методы определения хлористого натрия (поваренной соли)

Определение массовой доли хлористого натрия аргентометрическим методом (используется при разногласиях в оценке качества продукции);

Сущность метода

Метод основан на взаимодействии хлористого натрия с азотнокислым серебром в присутствии хромовокислого калия с образованием красного осадка — хромовокислого серебра.

Аппаратура, материалы и реактивы

Весы аналитические класса 2 с пределами измерений от 0 до 200 г по ГОСТ 24104—88.

Бюретки по ГОСТ 29251—91, вместимостью 10, 25, 50 см³.

Колбы мерные по ГОСТ 1770—74, вместимостью 200, 250 см³.

Палочки стеклянные по ГОСТ 25336—82.

Стекло часовое.

Электропечь сопротивления лабораторная.

Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026—76 или фильтры бумажные.

Капельница лабораторная по ГОСТ 25336—82.

Пипетки по ГОСТ 29227—91, вместимостью 10, 25, 50 см³.

Воронка по ГОСТ 25336—82.

Тигли фарфоровые по ГОСТ 9147—80.

Марля медицинская по ГОСТ 9412—93.

Вата медицинская гигроскопическая по ГОСТ 5556—81.

Натрия гидроксид по ГОСТ 4328—77, раствор 0,1 моль/дм³ (0,1 н).

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277-75, раствор 0,1 моль/дм³ (0,1 н).

Натрий двууглекислый по ГОСТ 4201—79, раствор 0,01 моль/дм³ (0,01 н).

Кислота уксусная ледяная по ГОСТ 61—75 и раствор 0,01 моль/дм³ (0,01 н).

Фенолфталеин по ТУ 6—09—5360—87, раствор 10 г/дм³ (1 %-ный).

Паранитрофенол, раствор 0,5 г/дм³ (0,05 %-ный). Вода дистиллированная по ГОСТ 6709—72.

Проведение анализа

Навеску исследуемого образца 2—5 г (для рыбного клея 5—10 г), взвешенную с абсолютной погрешностью не более 0,01 г, помещают в мерную колбу вместимостью 200—250 см³ и заливают на 3/4 объема дистиллированной водой, нагретой до 60 °С. Содержимое колбы настаивают в течение 5—20 мин, периодически сильно взбалтывая. Допускается экстрагирование хлористого натрия из фарша водой комнатной температуры, при этом время настаивания увеличивают до 25—30 мин. По окончании настаивания жидкость в колбе охлаждают до комнатной температуры, объем доводят водой до метки.

При определении хлористого натрия в пробах жирной рыбы (массовая

доля жира более 20 %) и кормовой муки навеску средней пробы от 2 до 2,5 г подсушивают (при анализе рыбы), а затем осторожно обугливают в фарфоровом тигле на пламени газовой горелки или в муфельной печи до прекращения выделения дыма.

Уголь измельчают, смывают горячей дистиллированной водой в мерную колбу вместимостью 200—250 см³ и после охлаждения до комнатной температуры объем доводят водой до метки.

Содержимое мерной колбы в обоих случаях тщательно взбалтывают и фильтруют через сухой бумажный фильтр, вату или двойной слой марли, причем первые 20—30 см³ фильтрата отбрасывают.

Для устранения испарения жидкости во время фильтрования воронку с фильтром накрывают часовым стеклом.

В две конические колбы отбирают по 10—25 см³ фильтрата (50 см³ — при анализе кормовой муки) и титруют раствором азотнокислого серебра 0,1 моль/дм³ в присутствии 3—4 капель раствора ромовокислого калия 100 г/дм³ (10 %-ного) или 1 капли насыщенного раствора до получения не исчезающей красновато-бурой окраски.

При исследовании средне- или крепкосоленой рыбы отбирают для титрования меньшее количество фильтрата (но не менее 10 см³).

В случае исследования продуктов, имеющих кислую или щелочную реакцию (маринады, испорченная соленая рыба), перед титрованием раствором азотнокислого серебра отобранную порцию фильтрата нейтрализуют раствором двууглекислого натрия 0,01 моль/дм³ или раствором 0,01 моль/дм³ уксусной кислоты в присутствии индикаторов фенолфталеина или паранитрофенола. После нейтрализации двууглекислым натрием фенолфталеин должен оставаться бесцветным. В случае использования гидрооксида натрия — окраситься в бледно-розовый цвет. Паранитрофенол после нейтрализации приобретает слабо-желтую окраску.

5 ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СТАРТОВЫХ КУЛЬТУР МИКРООРГАНИЗМОВ НА ПРОЦЕСС ФЕРМЕНТАЦИИ РЫБНОГО ФАРША

5.1 Характеристика объектов исследования

5.1.1 Рыбный фарш и факторы, влияющие на его качественные показатели

Кроме типичных явлений, вызывающих нежелательные изменения рыбного сырья, рыбный фарш подвержен действию дополнительных факторов, которые значительно интенсифицируют эти изменения. К ним прежде всего относятся:

- разрушение первоначальной структуры мяса (измельчение);
- содержание в массе измельченного мяса тканей, катализирующих нежелательные процессы в фарше, например жира, красных мышц, почек, крови, кожи и др.;
- попадание в фарш некоторого количества воздуха в процессе отделения мяса от костей и перемешивания.

Процесс механического отделения мяса вызывает значительное разрушение его первоначальной структуры и ускорение многих химических реакций, вероятно, в результате высвобождения ферментов из клеточных структур, а также контакта ферментов с субстратами. В связи с этим при хранении фарш быстрее подвергается неблагоприятным изменениям, чем филе. Однако эти изменения зависят от вида рыбы и ее химического состава. В жирной рыбе большое значение имеет содержание подкожного жира. Например, фарш из очень жирной сельди (свыше 20 % жира) окисляется значительно быстрее, чем неразделанная рыба, а скорость окисления фарша из тощей сельди (около 5 % жира) такая же, как неразделанной рыбы. По степени окисления фарш из скумбрии с содержанием жира 17 % почти не отличается от тушек даже после 3,5 мес хранения при температуре -28 °С. Однако в фарше любого типа из жирной рыбы содержится больше белково-липидных комплексов, чем в сырье других видов обработки.

У тощей рыбы измельчение мяса приводит главным образом к увеличению содержания продуктов распада ТМАО и связанному с ним уменьшению растворимости белков. Кроме того, липиды быстрее окисляются в фарше из тощей рыбы, чем в филе, однако это различие не оказывает существенного влияния на запах продукта. Основной причиной ухудшения качества мороженого фарша из тощей рыбы являются изменения консистенции, и особенно сочности после тепловой обработки, а также вкуса.

Увеличение степени измельчения фарша, например, в результате его повторной сепарации или перемешивания без добавления стабилизаторов, ускоряет неблагоприятные изменения реологических свойств в процессе его хранения в мороженом виде. Это заметно отражается на качестве готовых изделий. Прежде всего, возрастают резинистость, волокнистость и снижается водоудерживающая способность фарша.

Самой низкой водоудерживающей способностью обладает средне-измельченный фарш с частицами размером 1,5-3 мм. При размере частиц более или менее 1 мм водоудерживающая способность возрастает, что в первом случае обусловлено уменьшением степени повреждения первоначальной структуры мышечной ткани, а во втором — возрастающей долей фракции белков, растворимых в воде и набухающих в процессе связывания воды.

Наибольшие физические и химические изменения в измельченном мясе рыбы происходят в начальный период хранения (обычно до 1 мес).

Механическое разрушение мяса во время сепарации вызывает также некоторые изменения его химического состава, как правило, неблагоприятные с точки зрения сохранения качества фарша. Например, показано, что в фарше из *Catostomus commersoni* содержится меньше фосфолипидов (0,534 мг%) и больше карбонильных соединений (0,89 мкмоль/г), чем в филе из той же рыбы (соответственно 0,370 и 0,61). Это объясняется, по-видимому, тем, что в процессе сепарации: подкожный жир отделяется от кожи тщательнее, чем во время филетирования. Кроме того, при сепарации из измельченного мяса удаляется некоторая часть соединительной ткани. Это подтверждают результаты сравнительных исследований химического состава мяса,

отделенного механически и вручную. В мясе, отделенном механически, содержится значительно больше жира и меньше - белков стромы. Однако существенного различия в содержании миофибриллярного белка и золы не установлено.

Присутствие тканей, катализирующих нежелательные физико-химические изменения в фарше, чаще всего связывают с недостаточно тщательным обескровливанием рыбы и неполным удалением почек во время первичной обработки. При чрезмерном прижатии ленты к барабану сепаратора в фарш попадает значительное количество красного мяса и кусочков кожи. Отрицательное влияние присутствия этих тканей в фарше на качество и сроки его возможного хранения отмечено во многих работах.

В общем можно утверждать, что все перечисленные выше ткани ускоряют окислительные и гидролитические процессы, происходящие в жире, а также деметилирование ТМАО и уменьшение растворимости белков в мороженом рыбном фарше. Их активность заметнее проявляется по мере увеличения срока хранения (обычно после одного месяца хранения) и возрастает с увеличением содержания этих тканей в фарше. В фарше из жирной рыбы, содержащем кровь, ткани почек, темное мясо и кожу, особенно интенсифицируются процессы окисления жира. При одинаковом содержании в фарше (1 %) сильнее всего действуют почки и кровь, слабее кожа. В количествах, практически встречающихся в фарше, кожа играет роль основного катализатора окислительных процессов жира, что, вероятно, связано с наличием подкожного жира.

В фарше из тощей рыбы кровь, почки, кожа и темное мясо катализируют главным образом процессы гидролиза жира и разложение ТМАО до диметиламина (ДМА) и свободных жирных кислот. Наибольшей активностью обладают почки и кровь, а самой низкой — кожа, независимо от содержания этих тканей в фарше. Остатки в фарше названных тканей снижают не только продолжительность его хранения, но и технологическую пригодность. Изделия из фарша, полученного из тушек, менее приемлемы, чем из фарша, выработанного из обесшкуренного филе приемлемость изделий, изготовленных из фарша, полученного из отходов от филетирования, оказалась лишь удовлетворительной.

Изменение белков рыбного фарша в процессе хранения. С точки зрения пищевой ценности и технологической пригодности белок является наиболее ценным компонентом рыбного фарша. Изменения белков непосредственно отражаются на функциональных свойствах рыбного фарша (например, консистенции, способности связывать воду, эмульгировать жир) и его биологической ценности. Сведения об изменениях белка совершенно необходимы для получения рыбного фарша высокого качества.

Характеристика белков мяса рыбы. Белки мяса рыбы состоят из многих фракций, различающихся растворимостью, рН изоэлектрической точки, молекулярной массой и температурой коагуляции. Около 25 % общего количества белков плохо растворяется в водопроводной воде (например, во время промывки фарша). Кроме обычных альбуминов (миоген, миоальбумин),

к этой группе относится также глобулин х, который в деионизированной (дистиллированной) воде не растворяется, однако при смешивании фарша с водой он гллет себя подобно альбуминам, поэтому минеральные соли, содержащиеся в тканевом соке мяса рыбы и в водопроводной воде, создают достаточно высокую ионную силу для его растворения. Белки с а р к о п л а з м ы — наиболее сложная и разнообразная фракция, которую с помощью электрофореза можно разделить на несколько фракций, иногда более десяти. Таким образом, белки саркоплазмы состоят из нескольких десятков белков, имеющих разные свойства. В состав фракции белков саркоплазмы входит около 100 различных ферментов, катализирующих, кроме всего прочего, реакции гликолитического цикла, гидролиз белков и полипептидов, ферментативное разложение ТМАО и многие другие. Эта группа белков содержит, кроме того, хромопротеиды крови и мышц (гемоглобин и миоглобин), а также цитохромы.

Самую многочисленную группу, исключительно ценную в биологическом отношении, но наиболее подверженную изменениям в процессе хранения мороженого фарша, составляют м и о ф и б р и л л я р н ы е белки. К ним относятся: миозин, актин, тропомиозин и тропонин. Миозин и актин, составляющие в сумме около 50 % всех белков мышечной ткани, являются основными белками, способными сокращаться, Миозин обладает свойствами фермента, называемого АТФазой, т. е. способен катализировать реакцию гидролиза АТФ. Высокое содержание сульфгидрильных групп (5Н) делает этот белок высокоактивным и чувствительным компонентом, вызывающим денатурацию. Миозин особо чувствителен к присутствию ионов тяжелых металлов и температуре, а его денатурация сопровождается уменьшением растворимости. Трипсин легко расщепляет миозин на меромиозины, отделяя от него легкие боковые цепи с молекулярной массой 17500—26500. Миозин темных мышц имеет две боковые цепи, а миозин белых - три, Актин не обладает свойствами фермента, хотя в состоянии присоединять молекулы АТФ, и может существовать в двух формах: глобулярной — С-актин и фибриллярной - Р-актин. Последний прочно связан с АТФ и ионами кальция. Под действием физиологической ионной силы молекулы С-актина полимеризуются с образованием четырехрядной структуры Р-актина. Эта реакция сопровождается распадом АТФ.

В добываемом рыбном сырье большая часть миозина присутствует в виде комплекса - актомиозина. Показано, что в мясе пресноводной рыбы, подвергнутой анализу сразу после обезглавливания, содержание растворимого актомиозина составляет всего 0,76-2,8 %, а после 1-4 сут хранения возрастает до 25-65 % общего количества растворимых белков. Повторное снижение содержания актомиозина при дальнейшем хранении рыбы (после 5 сут) обусловлено денатурационными изменениями. Отношение миозина к актину в актомиозине колеблется от 2 до 4. Актомиозин, в котором больше лецитина, характеризуется также более высоким содержанием миозина. В растворах, ионная сила которых ниже 0,35, актомиозин разрушается, поэтому один из методов отделения актомиозина от миозина заключается в диализе вытяжки

этих белков в буферном растворе с ионной силой 0,25 при pH 7,1.

Тропомиозин и тропонин выполняют функции белков, регулирующих сокращение мышц. Первый характеризуется заметно асимметричным строением, состоит из двух частей - спиралей, оплетающих С-актин, и высокоустойчив к денатурации. В комплексе с тропомиозином проявляется глобулярный белок тропонин. Молекулы тропонина состоят из трех частей с молекулярной массой 40200, 23500 и 18300. Часть с молекулярной массой 23500 прекращает активность АТФазы независимо от концентрации ионов Ca^{2+} и называется ингибирующим фактором TN-1. Самая легкая часть (TN-C) имеет сильное сродство с ионами кальция и прекращает активность АТФазы только в отсутствие этих ионов. Самая тяжелая составная часть тропонина (TN-B или TN-T) обнаруживает сильное сродство как с тропомиозином, так и с актином, и поэтому называется связующим фактором. Теория сокращения мышц и участие миофибриллярных белков в процессе сокращения и релаксации саркомеров весьма подробно описаны в литературе.

Третью группу мышечных белков составляют белки соединительной ткани, называемые также белками стромы. Они состоят главным образом из коллагена, а также эластина и конектина. В мышцах костистых рыб содержится около 3 % этих белков, а в мышцах хрящевых - около 10 %, тогда как в мясе убойного скота их содержание составляет около 15 % общего количества белка. Белки стромы характеризуются значительной химической и термической стабильностью. Они нерастворимы в солевых растворах, разбавленных щелочах и кислотах, за исключением раствора разбавленной уксусной кислоты (0,2 моль/л), в котором растворяется коллаген, а точнее, его элементарные частицы (тропоколлаген).

По аминокислотному составу эти белки заметно отличаются от других мышечных белков. Глицин составляет около 1/3 всех аминокислот. Специфичным для этих белков является высокое содержание пролина (примерно 11 %), гидрооксипролина (3,5-14 %), наличие гидрооксилизина, отсутствие триптофана и очень низкое содержание цистина, цистеина и тирозина. С этой точки зрения названные белки нельзя признать полноценными. Зато они выполняют в тканях весьма важные опорно-связывающие функции.

Денатурация белков. Денатурация белков вызывает изменения нативного строения их молекул без нарушения структуры первой степени.

В белке все полярные группы с дипольным моментом взаимно компенсированы или подвергаются сольватации* частицами воды, а неполярные группы по закону энтропии втягиваются внутрь макрочастицы. На этом основании можно утверждать, что внутри частицы белка обладают свойствами восков, а снаружи — свойствами мыл. Под воздействием денатурационных факторов "восковая" часть белка распрямляется или переходит в менее упорядоченную структуру. Нативная форма глобулярных белков обладает минимальным количеством свободной энергии и стабилизирована прежде всего действием энтропии.

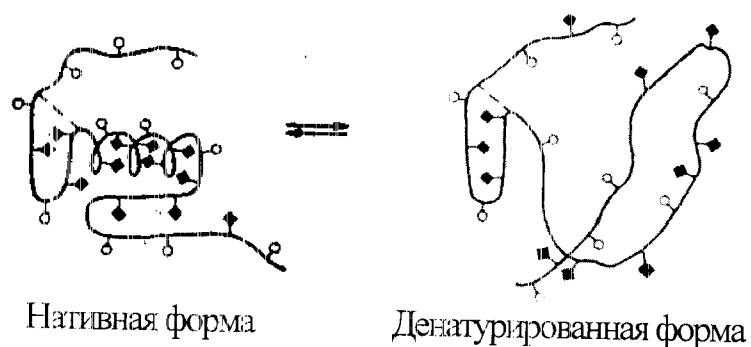


Рис. 4 - Схема денатурации белка

При переходе от нативного состояния в денатурированное каждая макрочастица белка должна пройти через активное состояние (порог активизации), связанное с определенной энергетической величиной. Из активного состояния макрочастица белка может перейти в нативное или денатурированное состояние в зависимости от дальнейшего действия химических факторов.

К основным признакам денатурации белка относятся: ухудшение растворимости (главным образом, глобулярных белков); уменьшение липкости растворов белков; снижение способности связывать воду; уменьшение активности АТФазы миозина или актомиозина.

Факторы, вызывающие денатурацию белка. Денатурация белка в рыбном фарше может быть результатом вымораживания воды (главным образом, в мороженом сыром фарше), тепловой обработки (в вареном фарше), действия кислот (в подкисленном фарше), поваренной соли (в соленом фарше) и других соединений, обладающих способностью образовывать сетевидные связи в белке (например, муравьиного альдегида).

Действие тепловой обработки. Повышение температуры настолько резко ускоряет процесс денатурации, что создается впечатление спонтанной денатурации при определенной температуре для данного белка. Отсюда следует, что денатурация имеет очень высокий температурный коэффициент (около 600). Внутренняя энергия белков во время денатурации возрастает до 210-295 кДж/моль. Для актомиозина эта величина составляет около 230 кДж/моль независимо от вида рыбы.

Подвижные фракции белка рыбы начинают денатурировать уже при температуре 25-30 °С. Например, миозин скумбрии примерно в 1000 раз менее стабилен при температуре 30 °С, чем при температуре 0 °С, при этом миозин красных мышц в 3,3—3,7 раза более термостабилен, чем миозин белых мышц.

Денатурация мышечного белка рыбы происходит в две стадии. Первая стадия идет при температуре 30—60 °С, с отчетливо выраженным прямым отрезком кривой денатурации в диапазоне температур 35-55 °С, при этом в процесс вовлекается 65-98 % всего белка. Вторая стадия начинается при температуре выше 62 °С и заканчивается при достижении температуры 78—80 °С, при этом расходуется остальной белок, превращающийся в термостабильную фракцию, в состав которой входят главным образом ферменты, миоглобин и

некоторые сложные белки. Таким образом можно принять, что при нагревании до температуры 80 °С денатурации подвергается практически все 100 % мышечного белка. Образуется характерный нерастворимый осадок (гель), а в бульоне остаются только полипептиды и пептиды — основные продукты термического разложения белков, фракция коллагена, превратившегося в желатин, гистоны и протамины. Скорость денатурации белка рыбы связана экспоненциальной зависимостью с ростом температуры и логарифмической — с продолжительностью нагревания.

Следовательно, при подборе условий тепловой обработки необходимо принимать во внимание ее продолжительность после достижения температуры нагревания. Для достижения полного эффекта денатурации продолжительность обработки должна составлять не менее 5-7 мин.

Белки стромы подвержены несколько иным изменениям под действием тепловой обработки, чем миофибриллярные и саркоплазматические белки. Вначале происходит сокращение и набухание коллагеновых волокон при температуре, зависящей от вида рыбы и содержания аминокислот, а затем наступает термическое разложение волокон в присутствии воды до образования желеобразного глютена, который по мере дальнейшего нагревания переходит в нежелирующие продукты разложения (желатозы). Температура сокращения и разложения коллагена рыбы ниже аналогичной температуры для коллагена теплокровных животных. Это объясняется главным образом более низким содержанием аминокислот, а следовательно, и меньшим числом поперечных связей в коллагене рыбы. Если коллаген говядины после нагревания в течение 2,5 мин подвергается желатинизации примерно на 10 %, то коллаген рыбы при тех же условиях нагревания разрушается на 50-60 и до 75 %.

Зависимость между разложением коллагена и продолжительностью нагревания для разной температуры представлена в виде логарифмической функции. При температуре 60-100 °С после очень быстрого разложения на первой минуте начинается вторая стадия ($B = -0,072 \div -0,112$) и заканчивается через 5 мин. Дальнейшее разложение происходит медленно ($B = -0,014 \div -0,026$). Так, даже после длительного нагревания при температуре 60, 80 и 100 °С определенное количество коллагена мяса рыбы (в среднем 30, 25 и 20 % общего содержания коллагена) не желирует. После стерилизации мяса рыбы при низкой температуре (ниже 115 °С) количество нежелатинизированного коллагена составляет 10-15 %. При высокотемпературной стерилизации (свыше 121 °С) желатинизации подвергается практически весь коллаген. Добавление соли заметно снижает скорость желирования коллагена. Например, при добавлении 2,5 % соли после 30-минутного нагревания при температуре 80 °С желирует только 40 % коллагена, тогда как без добавления соли — около 75 %.

Повышение кислотности мяса ускоряет разложение коллагена в процессе нагревания, особенно в начальной фазе (до 5-10 мин). Например, после 5-минутного нагревания при температуре 80 °С в мясе скумбрии при естественном pH желированию подвергается 45-50 % коллагена, а после подкисления до pH 5,0 свыше 70 %. Таким образом, добавление хлористого натрия и подкисление перед тепловой обработкой могут применяться для

улучшения реологических свойств фарша. Если коллаген разлагается только до желатина, то после охлаждения последний может связывать частицы фарша и улучшать его водоудерживающую способность. При далеко зашедшем разложении желатина (до желатоз) улучшение реологических свойств фарша становится уже невозможным.

Изучение влияния скорости переработки рыбного сырья на качество рыбного фарша. Влияние посмертных изменений. На качество мороженого рыбного фарша в значительной степени влияют быстрота переработки сырья и стадия посмертных изменений мышечной ткани в момент замораживания, которые зависят в основном от продолжительности агонии рыбы в орудиях лова перед переработкой ее на фарш и температуры хранения после вылова, особенно в период наступления посмертного окоченения.

Активность рыбы в момент траления или хранения на борту судна вызывает быстрый распад АТФ и посмертные изменения в без кислородных условиях. Эти процессы сопровождаются увеличением скорости образования молочной кислоты в результате распада гликогена. Поскольку скорость образования молочной кислоты в утомленной рыбе в 2—3 раза выше, чем в неутомленной, рН мяса в период посмертного окоченения значительно понижается. В фарше, полученном из утомленной рыбы, растворимость миофибриллярных белков во время хранения и после размораживания снижается быстрее, чем в фарше из отдохнувшей рыбы. Особенно заметно растворимость миофибриллярных белков снижается, если рН мышечной ткани становится ниже 6,0. Например, после 1 ч хранения при температуре 24-25 °С рН мышечной ткани агонизировавшей в эксперименте скумбрии перед обезглавливанием составлял 5,75 и в ней содержалось всего 25—40 % нерастворимых миофибриллярных белков.

Утомление рыбы не оказывает существенного влияния на растворимость белков саркоплазмы. Снижение растворимости миофибриллярных белков тем больше, чем выше температура хранения рыбы во время наступления посмертного окоченения. С повышением температуры рН мышечной ткани снижается, а сокращение миомеров увеличивается. Критической считается температура 17 °С. У рыбы, хранившейся при более высокой температуре, мышцы так сильно и резко сокращаются во время посмертного окоченения, что создающееся при этом напряжение вызывает разрыв ткани, соединяющей отдельные миомеры, в результате чего первоначальная структура мяса в значительной степени разрушается. Если посмертное окоченение происходит после размораживания, то изменения в тканях еще сильнее, поскольку, кроме интенсификации гликогенолиза, замораживание вызывает механическое повреждение мышечных тканей и снижает прочность соединительной ткани.

Консистенция фарша, изготовленного из рыбы в стадии посмертного окоченения и быстро размороженного, изменяется больше, чем фарша, размороженного медленно. После тепловой обработки такой фарш теряет много клеточного сока и приобретает жесткую волокнистую консистенцию.

Во время агонии рыбы молочная кислота, диффундируя из мышц в кровь, вызывает изменение окислительно-восстановительного потенциала.

Химическое сродство кислорода к гемоглобину уменьшается, в результате чего избыток его освобождается в мышцах. Кстати, этот кислород может играть роль окислителя липидов в начальный период хранения рыбного сырья.

Консистенция фарша, изготовленного из рыбы, находящейся в стадии после посмертного окоченения, меньше изменяется во время замораживания, чем из рыбы в стадии посмертного окоченения или до его наступления. Таким образом, с технологической точки зрения степень свежести, в которой должен находиться замороженный фарш, зависит от предусмотренного заранее срока его хранения. Фарш, предназначенный для кратковременного хранения в мороженом виде (до 3 мес), должен быть изготовлен из рыбы, прошедшей посмертное окоченение или из рыбы, находящейся в стадии его окончания. Фарш, предназначенный для более продолжительного хранения в мороженом виде, как и фарш, перерабатываемый без предварительного размораживания, следует изготавливать из рыбы в стадии до наступления посмертного окоченения. Медленное прохождение стадии посмертного окоченения во время хранения мороженого фарша обеспечит высокое качество продукта без опасности прохождения посмертного окоченения во время размораживания.

Сикорский сообщил, что даже при хранении мороженой рыбы при низкой температуре полное дефосфорилирование АТФ в ткани также происходит достаточно долго и после размораживания процессы посмертного окоченения не проявляются. В мороженом измельченном мясе дефосфорилирование происходит быстрее, чем в филе, так как изменение структуры в результате измельчения ткани усиливает активность АТФазы.

Отрицательное влияние протеолитических ферментов на консистенцию фарша становится заметным при очень медленном повышении температуры в процессе его хранения. Активизировавшиеся в таких условиях протеолитические ферменты успевают вызвать гидролиз белка до их полной инактивации, которая происходит при температуре 80-85 °С. Протеолитические изменения белков во время нагревания рыбного фарша касаются главным образом тропомиозина и миозина. Тропомиозин рыбы отличается высокой температуроустойчивостью и весьма подвержен протеолитическому разложению. Протеолитическое разложение миозина в процессе нагревания измельченного мяса рыбы при температуре ниже 70 °С приводит к уменьшению содержания тяжелых цепочек миозина и образованию легких цепочек в результате чего консистенция фарша ослабляется.

Фермент, катализирующий разложение миофибриллярных белков во время нагревания, обнаруживается в белках саркоплазмы. Установлено, что оптимальная температура протеолитической активности этого фермента 60°С, а оптимальный рН 8,0-8,5.

Исследование фрагментов миозина, полученных в результате его разложения химотрипсином, показало, что гелеобразующая способность головок молекул миозина весьма низка и составляет всего $45 \pm 3,5 \text{ Н/м}^2$.

Характеристика фермента, разлагающего ТМАО до ДМА и МА. Фермент, катализирующий это разложение, представляет собой белковую фракцию экстракта тканей рыбы, которую удается выделить методом высаливания

серноокислым аммонием при концентрации, соответствующей 20—40 % полного насыщения раствора. Специфическая активность полученного таким образом фермента составляет для белого мяса минтая 0,3—0,8, для красного мяса - 1,6-7,3 ДМА или МА на 1 мг белка. В тканях внутренних органов она значительно выше, например и почках активность фермента составляет 190-2000, в гилорических придатках - 49-210, в желчном пузыре она в 450-1200 раз выше, чем в белых мышцах.

Дальнейшая очистка фермента путем молекулярной фильтрации на декстриновых гелях и колонной хроматографии на геле Sephadex DEAE A-25 позволили получить препарат со специфической активностью примерно в 48 раз выше, чем в сыром экстракте тканей. Максимальная активность наблюдается при pH 7,1—7,2, при этом как снижение pH, так и его повышение вызывает резкое уменьшение активности, при pH 3 и pH 10 активность почти равна 0. Наибольшее снижение активности в результате подкисления наблюдается в диапазоне pH 7,1-5,8 и 4,2-3,0 для очищенного фермента и 7,1—6,0 для неочищенного. Подщелачивание среды с pH 7,1 до 8,0 вызывает снижение активности более чем в 3 раза независимо от степени очистки.

Очищенный фермент относительно чувствителен к нагреванию: уже при 20 °C обнаруживается снижение стабильности, а после 30-минутного нагревания при 40 °C остается лишь 12 % первоначальной активности. Однако термическая инактивация фермента в мышечной ткани проходит значительно труднее. Для полной инактивации фермента необходимо нагревание в течение 30 мин при температуре выше 70 °C, хотя уже при температуре 50—60 °C наблюдается заметное снижение активности. Было показано, что нагревание при 100 °C в течение 5 мин вызывает полную инактивацию ферментов, разлагающих ТМАО в гилорических придатках минтая. При нагревании этих ферментов в буферном растворе при pH 5,0 скорость инактивации возрастала, достигая максимума уже при температуре выше 60 °C.

К относительно стабильным относятся ферменты, восстанавливающие ТМАО в почках. Для полной их инактивации в буферном растворе при pH 7,1 необходимо нагревание при температуре выше 75 °C.

Влияние температуры замораживания рыбного сырья на качество рыбного фарша. Во время хранения рыбы при температуре ниже минус 30 °C взаимодействие муравьиного альдегида с белком происходит, очень медленно и не создает особых трудностей. Если же рыбу хранить при более высокой температуре, что обычно встречается на практике, то разложение ТМАО происходит достаточно быстро. Разложение триметиламинооксида — одна из главных причин уменьшения растворимости белков и связанных с ним неблагоприятных изменений консистенции.

С повышением температуры замораживания активность ферментов, вызывающих разложение ТМАО до муравьиного альдегида, увеличивается. Наибольшая активность ферментов наблюдается в начальный период замораживания при температуре от -3 до -7 °C. Это указывает на важную роль скорости кристаллизации льда во время замораживания.

Изучение влияния катализаторов и ингибиторов на качество рыбного

сырья. Наиболее сильными катализаторами процессов разложения ТМАО в мясе рыбы служат миоглобин и гемоглобин. Они активизируют как ферментативное, так и химическое разложение ТМАО в процессе нагревания мяса. Гематин благодаря содержанию трехвалентного железа также оказывает каталитическое действие.

Редуцирующие вещества, как правило, ускоряют разложение ТМАО, при этом некоторые из них, например аскорбиновая кислота, NaHSO_3 и другие, оказывают очень сильное действие, тогда как FeCl_2 , SnCl_2 и некоторые другие - слабое. Большинство неорганических окислителей ингибируют образование ДМА и МА в мороженой рыбе. Таким образом, этот ряд можно представить следующим образом:



Из свободных аминокислот заметное каталитическое действие оказывает цистеин, остальные в этой роли имеют небольшое значение.

В фарше, передержанном в незамороженном состоянии, опосредованным бактериальным катализатором разложения ТМАО является хлористый натрий в концентрации 2—3 %. Концентрация хлористого натрия выше 9 % полностью прекращает бактериальное разложение ТМАО.

Подверженность липидов рыбы окислению. Высокая окисляемость липидов обусловлена прежде всего высоким содержанием ненасыщенных жирных кислот, незначительным содержанием естественных антиокислителей, наличием в мясе рыбы естественных прооксидантов, а также активностью тканевых ферментов, катализирующих процессы гидролиза и окисления липидов.

В мясе рыбы содержится много ферментов, вызывающих изменения жира в процессе холодильного хранения. К ним относятся липазы, фосфолипазы и др. Тканевые ферменты особенно ответственны за гидролитическое расщепление жира в фарше.

Активность липаз и фосфолипаз как гидролаз неразрывно связана с количеством свободной воды, которое уменьшается в результате вымораживания. Однако прямой зависимости между активностью гидролитических ферментов, разлагающих липиды и температурой замораживания фарша нет, так как замораживание (размораживание) заметно повышает активность ферментов. Это, вероятно, результат высвобождения ферментов из клеточных органелл, поврежденных в результате кристаллизации льда и облегчения контакта фермента с субстратом. Больше всего продуктов гидролиза липидов образуется в фарше, хранящемся при температуре, от -5 до -7°C . По мере снижения температуры скорость гидролиза уменьшается, так что при температуре ниже -20°C она значительно ограничена, а при более низкой температуре -30°C гидролиз практически полностью прекращается. Поскольку липазы и фосфолипазы характеризуются высокой устойчивостью при замораживании, то даже во время хранения при низкой температуре после определенного периода происходит значительное накопление свободных жирных кислот. В мясе тощей рыбы (треска) основным источником свободных жирных кислот являются фосфолипиды, в меньшей степени - триглицериды и

эффиры холестерина, а в мясе жирной рыбы (сельдь, шпрот) - триглицериды.

Ацетилгидролаза фосфолипидов вызывает деацилирование лецитина (холинфосфатид) до лизолецитина, который впоследствии разлагается ацетилгидролазой лизолецитина до глицерофосфохолина и свободных жирных кислот. Не исключается также непосредственное разложение лецитина до глицерофосфохолина в присутствии ацетилгидролазы лизолецитина.

Оптимальная активность липаз и фосфолипаз обнаруживается в диапазоне pH от 7,0 до 8,0, а значения pH ниже 5 значительно ограничивают гидролиз триглицеридов и фосфолипидов. Тепловая обработка фарша при 60—80 °С перед замораживанием значительно замедляет гидролитические реакции липидов.

5.1.2 Стартовые культуры как объект исследования

Пробиотические культуры, такие, как лактобациллы и бифидобактерии, положительно воздействуют на организм человека, подавляя рост патогенных и условно-патогенных микроорганизмов благодаря продуцированию антимикробных веществ, производству молочной и уксусной кислот, снижению pH. Существуют следующие культуры и комбинации культур пробиотиков:

- BB-12 (*Bifidobacterium lacties*);
- BB-46 (*Bifidobacterium lohyum*);
- La-5 (*Lactobacillus acidophilus*);
- Lc-01 (*Lactobacillus paracasci* ssp. *paracases*) и многие другие.

Однако известно, что пробиотические штаммы чувствительны к соли, поэтому использовать пробиотики в рыбных фаршах не так просто.

В настоящее время большое внимание уделяется разработке и внедрению в производство препаратов, значительно ускоряющих процесс созревания. Роль бактериальных культур или препаратов на их основе при производстве таких изделий очень важна, так как, кроме интенсификации созревания, они способствуют повышению сроков их хранения, стабилизации цвета, усилению вкуса и аромата готовой продукции.

В последние годы особое внимание уделяют молочнокислым бактериям (лактобактериям и лактококкам) и бифидобактериям в связи с поистине уникальными свойствами данных микроорганизмов, которые дают возможность их широкого использования в пищевой, в частности, мясной и молочной промышленности.

Молочнокислые бактерии обладают различными биохимическими и функциональными свойствами по отношению к традиционному молочному сырью, а к настоящему времени выявлено действие многих штаммов молочнокислых бактерий и на мышечную ткань.

Известно, что в результате углеводного обмена микроорганизмов образуются продукты, которые играют очень важную роль в формировании аромата, поэтому образующиеся наряду с молочной кислотой пировиноградная, винная, уксусная кислоты, этиловый спирт, ацетон и другие вещества придают сырью, а впоследствии и рыбопродукту долго сохраняющийся вкус и аромат.

Из стартовых культур известны ББП (белково-бактериальный препарат),

Ацид-СК-1, Ацид-СК-2, Ацид-СК, которые получают из штаммов *L. Acidophilum* и многие другие.

Имеются также сведения о положительном эффекте применения ряда штаммов молочнокислых бактерий (*Str. lactis*, *Str. diacetylactis*, *Str. thermophilis*, *Lb. casei*) для модификации технологических и органолептических свойств рыбного сыра [15].

В медицине и ветеринарии молочнокислые бактерии нашли применение в качестве антагонистов патогенной и условно-патогенной микрофлоры желудочно-кишечного тракта, причем их антагонистические свойства объясняют подавляющим действием органических кислот, образуемых бактериями.

В настоящее время установлена важная роль бифидобактерий в функционировании кишечной микроэкологической системы, в которой они являются преобладающим компонентом, составляя в среднем до 90% микрофлоры кишечника здоровых людей. Результаты исследований показывают, что пищевые продукты, содержащие молочнокислые бактерии и бифидобактерии, следует рассматривать не только как продукты питания повышенной биологической ценности, обеспечивающие организм пластическими и энергетическими веществами, но и как ценнейшие профилактические и лечебные средства [17].

Исследовательская работа предполагает использование комплекса стартовых культур, различающихся по специфике действия.

5. 2 Кинетика и особенности ферментации

Основным этапом в получении продуктов метаболизма клеток является ферментация, т.е. вся совокупность последовательных операций по получению биологически активных и полезных веществ.

Микроорганизмы способны к росту в широком диапазоне физических и химических показателей среды. Их рост и другие проявления физиологической активности в итоге являются реакцией на физико-химические условия той среды, в которой они находятся. Ферментационная кинетика описывает рост клеток и образование ими различных продуктов, причем в последнем случае рассматриваются закономерности, присущие не только активно растущим клеткам, но и покоящимся и погибающим клеткам, поскольку многие продукты ферментации, которые представляют коммерческий интерес для производства, образуются клетками, когда их рост уже прекратился.

Микробный рост обычно характеризуется временем, необходимым для того, чтобы масса клеток или их число увеличились в 2 раза. Время удваивания массы может отличаться от времени удваивания числа клеток, поскольку увеличение массы клеток может происходить без увеличения их количества. Однако если при данных условиях окружающей среды интервалы между удваиванием массы или числом клеток остаются во времени величинами постоянными, то это означает, что организм растет с экспоненциальной скоростью.

Характеризуя микроорганизмы, следует отметить 4 разновидности роста, типичные для бактерий, дрожжей, микроскопических грибов и вирусов.

Бактерии размножаются непосредственно делением клеток, когда в процессе роста клетка удваивает свою массу и количество всех составляющих ее компонентов. Перед разделением формируются оболочка и мембрана клетки, и родительская клетка делится на две идентичные дочерние клетки, каждая из которых растет точно так же, как исходная клетка.

Дрожжи относятся к одноклеточным грибам. Обычно делятся почкованием, которое включает в себя образование почки на материнской клетке. Она растет до тех пор, пока не достигнет размера материнской клетки. Затем новая клетка отделяется от нее. Исключение составляют дрожжи, которые растут за счет деления клеток или благодаря образованию гифов. В отличие от деления бактерий в данном случае можно различать материнские и дочерние клетки. Растущая популяция дрожжей в связи с этим и в отличие от бактерий характеризуется непрерывно изменяющимся распределением клеток по возрасту.

Мицелиальные грибы растут путем удлинения и разветвления грибных цепочек. Рост идет от конца мицелия («вершинный рост») путем образования «мостиков» между клетками. В зависимости от физико-химических условий мицелий может быть длинным и объемным, коротким и сильно разветвленным и представлять собой смесь указанных форм.

Микробные вирусы, или фаги, не подчиняются законам обычного роста. Они требуют наличия организма — «хозяина», к которому относятся к бактериям, дрожжам, микроскопическим грибам и клеткам высших форм.

Как отмечалось выше, рост, который характеризуется увеличением массы клеток, происходит, когда созданы оптимальные химические и физические условия: благоприятные температура и pH среды, достаточный запас питательных веществ. Кинетика роста и образования продуктов отражает способность клеток к выживанию в условиях окружающей среды и представляет хороший объект для изучения.

Такую культуру микроорганизмов называют периодической.

Вначале после инокуляции питательной среды живыми клетками продуцента отмечается период адаптации к новым условиям питания. Так как клетке необходимо реорганизовывать свои микро- и макромолекулярные структуры. Такая реорганизация может включать синтез или подавление ферментов или структурных компонентов клетки: в этом периоде перестраивается метаболизм клетки, синтезируются ферменты, необходимые для использования новых субстратов. активируется биосинтез белка. Этот период ферментации называют лаг-фазой. В процессе этой фазы клеточная масса может изменяться без изменения числа клеток. Лаг-фаза может быть короткой или достаточно длинной. Когда необходимая реорганизация клеток завершилась, клетки входят в фазу роста, которая имеет несколько периодов.

Сначала протекает так называемый переходный период (фаза). Он наступает по достижении клеткой определенного объема и сопровождается делением клеток. Здесь происходит репликация ДНК,

кариокинез, деление, в результате чего численность популяции увеличивается во времени.

Время между двумя последовательными делениями называется временем генерации. За это время число клеток в популяции удваивается.

В переходной фазе увеличение скорости роста, т. е. интенсивности образования клеточной массы, достигает предела, после чего наступает третья фаза.

Экспоненциальная фаза характеризуется постоянной максимальной скоростью роста и поэтому иногда называется линейной фазой. На этом этапе идет быстрое размножение микроорганизмов, в обмен активно вовлекаются питательные вещества, генетический аппарат клетки работает с наивысшей интенсивностью, наблюдается постоянная продолжительность возникающих друг за другом поколений клеток. Если на оси абсцисс отложить время, а на оси ординат — число клеток, то получится прямая зависимость.

Таким образом, экспоненциальная фаза лимитируется содержанием питательных веществ. Если бы в идеальных условиях бактерия, у которой время генерации $t_g = 20$ мин, находилась в экспоненциальной фазе 48 ч, то она бы дала потомство массой $2,2 \cdot 10^{31}$ г, что в 4000 раз больше массы Земли. Обычно такой рост не поддерживается в популяции долгое время. Снижение концентрации питательных веществ и накопление продуктов обмена, тормозящих рост и развитие, приводят к снижению скорости роста — наступает четвертая фаза.

Фаза затухающего роста характеризуется уменьшением скорости размножения, увеличением продолжительности существования следующих поколений клеток.

Стационарная фаза наступает, когда число клеток перестает увеличиваться. Общая численность популяции и масса живых клеток достигают своего максимума. В этот период могут существовать различные типы клетки: живые, но голодающие; живые, но ингибированные по причине отравления; клетки, менее устойчивые к температуре и pH-среде; клетки меньшего размера. В этот период используются запасные питательные вещества клеток, распадаются некоторые рибосомы.

Фаза отмирания наступает, когда за счет автолиза биомасса клеток уменьшается. Процесс гибели клеток изучен недостаточно. Однако установлено, что утнетение и распад клеток обусловлены накоплением продуктов метаболизма и действием собственных ферментов (автолиз).

Принципиальной особенностью кинетики микробных популяций является зависимость скорости роста культуры от концентрации одного или нескольких компонентов среды, обеспечивающих биосинтетическую основу метаболизма, лимитирующих факторов.

В микробиологических процессах важную роль играет любая фаза. Так, при производстве первичных метаболитов важно сведение до минимума лаг-фазы и увеличение экспоненциальной. Для этого

подбирают специальные условия. Ценные первичные метаболиты синтезируются в экспоненциальной фазе, в стационарной фазе образуются вторичные метаболиты (антибиотики, красящие вещества).

В экспоненциальной фазе прирост биомассы в единицу времени пропорционален концентрации клеток.

Продуктивность периодических процессов выражается в г/(дм³ ч). Расчет продуктивности ведут во все времена ферментации. Микроорганизмы, для которых график зависимости имеет большой наклон, обладают высоким сродством к лимитирующему субстрату. Если кривая пологая, то низким, в таких культурах большая доля остаточных концентраций субстрата.

Все периодические процессы ферментации делятся на три типа. К первому типу относят процессы, когда в ферментационной среде между потреблением субстрата и накоплением продукта существует постоянное стехиометрическое соотношение. Как правило, это продукты первичного энергетического метаболизма. Здесь механизм роста практически совпадает с максимальным накоплением продукта.

Так образуется, например, этанол, глюконовая и молочная кислоты из глюкозы.

При втором типе периодических процессов продукт образуется в ходе энергетического метаболизма непрямым путем: за счет побочных реакций или при взаимодействии первичных метаболитов между собой. Кинетические кривые имеют сложный вид, причем максимальные значения различных процессов не совпадают.

Как видно на рисунке, увеличение биомассы в начале ферментации не приводит к образованию нужного метаболита. Так получают, например, лимонную кислоту.

К третьему типу периодических процессов относят такие, когда желаемый продукт образуется не в результате энергетического метаболизма, а независимым путем. При этом рост культуры достигает максимума уже в начале ферментации, а максимум образования продукта приходится на стадию, когда активность культуры снижается. Так образуются вторичные метаболиты, на-пример антибиотики (стрептомицин, пенициллин).

При синтезе в несменяемой питательной среде иногда встречаются кривые смешанного типа. Это связано с функциональными особенностями микробных клеток, так как одни синтезируются по первому типу, другие — по третьему, так как при использовании несменяемых питательных сред наблюдается лизис (старение клеток), когда внутриклеточные ферменты присутствуют в ферментационной среде.

При культивировании микроорганизмов необходимо учитывать их генетические особенности, выражающиеся в способности расти и синтезировать различные продукты в данных условиях. Успешное развитие ферментационных способностей зависит в первую очередь, как

отмечалось выше, от получения высококачественных штаммов, а во вторую — от знаний особенностей влияния параметров окружающей среды на рост и образование целевого продукта.

Температура — один из основных факторов, регулирующих процессы ферментации. Рост микробов и образование продуктов являются результатом комплекса серий химических реакций. Подобно известным химическим реакциям эти показатели зависят от температуры.

Следовательно, наблюдаемая удельная скорость роста является балансом роста и гибели.

Наиболее типичные кривые соответствуют психрофильному, мезофильному и термофильному росту. Большинство микроорганизмов способны к росту при 20—30 °С, а также подпадают под какую-либо одну из трех категорий кривых. Микроорганизмы, рост которых максимален при температурах ниже 20 °С, относятся к психрофилам, для мезофилов максимальный рост возможен при 30—35 °С, а для термофилов — при температуре выше 50 °С. При возрастании температуры до оптимального значения скорость роста примерно удваивается на каждые 10 °С, затем она резко снижается. Причину явления легко установить, воспользовавшись графиком Аррениуса.

Нисходящая часть кривой (температура выше оптимума) характеризует увеличение скорости гибели клеток. При этом как рост, так и гибель микроорганизмов могут быть описаны зависимостями Аррениуса.

Типичное значение энергии активации для роста 63 — 84 Дж/моль, для гибели — 252—12 • КР Дж/моль. Таким образом, скорость гибели микробов больше зависит от температуры, чем скорость роста. Физический смысл энергии активации применительно к росту и гибели микробов далеко не ясен, поскольку неизвестно, с какими молекулярными структурами связаны эти два процесса. Вместе с тем зависимость Аррениуса широко используется как средство для оценки влияния температуры на процессы роста и гибели микроорганизмов.

Зависимость скорости образования продукта от температуры аналогична. Однако оптимумы температуры роста и биосинтеза продукта необязательно совпадают и определяются отдельно. В связи с этим выбор температуры ферментации представляет собой определенный компромисс между оптимальными температурами отдельных составляющих процесса.

Температура может влиять также на другие важные аспекты микробного роста. Например, при получении биомассы или белка одноклеточных важно достичь максимального превращения субстрата в клеточную массу. В этом случае первостепенное значение приобретает коэффициент выхода клеток. Основной причиной уменьшения выхода клеток при повышении температуры является увеличение потребления субстрата на поддержание биомассы. Концентрация субстрата увеличивается при повышении температуры и энергии активации.

Поэтому, по мере того как температура повышается, утилизация источника углерода и расход энергии на поддержание биомассы увеличиваются.

Температура оказывает влияние на процессы, контролируемые диффузией, которая характеризуется энергией активации.

Реакция среды (рН) также очень важный параметр, влияющий на рост и образование продуктов. В связи с этим при ферментации он подвергается строгому регулированию. С этой целью используются буферные смеси или специальные регулирующие системы. Большинство бактерий растет при рН 4—8, дрожжей — при рН 3—4, микроскопических грибов — при рН 3—7, а клеток высших эукариотов — при рН 6,5—7,5. Таким образом, изменяя рН, можно добиться избирательного роста клеток определенного вида. Например, ферментация дрожжей при рН 3,0, вероятно, не будет контаминирована бактериями. По разным причинам рН в ходе ферментации изменяется. Если источником азота служит аммиак, то рН стремится к снижению, так как аммиак в растворе существует в виде иона; ион вступает во взаимодействие с клеткой. При этом H^+ обращен в среду.

Если для роста микроорганизмов применяют органические аминокислоты, то рН стремится к увеличению, так как такие соединения деаминируются.

Зависимость скорости роста от концентрации растворимого кислорода наблюдается в случаях, когда используются водонерастворимые субстраты (целлюлоза или углеводороды). При использовании углеводородов экспоненциальная фаза роста наблюдалась до тех пор, пока поверхности капелек (частиц) субстратов не становились насыщенными клетками. С этого момента скорость роста клеток приобретала линейный характер и зависела от скорости перемешивания, так как последняя определяет наличие незанятых участков поверхности раздела фаз для осуществления массообмена. При использовании целлюлозы рост клеток может дополнительно ограничиваться скоростью гидролиза этого субстрата до пригодных для ферментации сахаров, поскольку гидролиз протекает на поверхности. Если потребление сахаров превышает их подвод или если для прохождения реакции гидролиза необходим контакт между клетками и целлюлозой, то рост будет подчиняться закономерностям линейной кинетики. В целом разработка состава питательных сред для роста микроорганизмов и образования продуктов в процессах ферментации — ключевая стадия, обеспечивающая успех производства. Химические компоненты питательных сред должны содержать все элементы, необходимые для образования клеточной массы и целевого продукта, а также способные доставить необходимую энергию для поддержания жизнедеятельности микроорганизмов и образования продуктов биосинтеза. В состав питательных сред должны входить также специфические элементы питания — витамины и микроэлементы.

При выборе питательных сред обычно пользуются общими правилами и рациональными приемами конструирования ферментационных сред.

Первый этап в конструировании адекватных питательных сред связан с анализом состава клеток отобранного штамма. Типичный элементарный состав микробной клетки приведен в таблице 8.

Таблица 8 - Элементарный состав микробной клетки

Элемент	Содержание, % СВ
Углерод	50
Азот	7-12
Фосфор	1-3
Сера	0.5-1,0
Магний	0.5

Любая питательная среда для выращивания микроорганизмов должна содержать как минимум эти элементы в приведенных соотношениях, за исключением углерода, кислорода и водорода. Так, например, если необходимо синтезировать массу дрожжевых клеток с содержанием 30 г/дм³ при использовании в качестве источника азота и серы сульфата аммония, то необходимо ввести 12 г/дм³ (NH₄)₂SO₄. При этом к клеткам будет доставлено 2,4 г/дм³ азота и 3,0 г/дм³ серы. Нетрудно заметить, что подбирая по потребности азот, мы тем самым берем серу в избытке. Подобные расчеты дают возможность конструировать так называемую минимальную среду, например среду, приведенную в таблице 9 и рекомендуемую для синтеза биомассы дрожжей с концентрацией 30 г/дм³.

Таблица 9 - Среда для выращивания дрожжей

Компоненты среды	Концентрация, г/дм ³
Метанол	60,0
Этанол	40,0
Глюкоза	60,0
Гексадекан	30,0
(NH ₄)SO ₄	12,0
KH ₂ PO ₄	1,3
MgSO ₄	1,5
Микроэлементы (Cu, Co, Zn, Mo, Mn)	10 ⁻⁴ моль/дм ³

Достаточно точно определить потребность клетки в микроэлементах намного труднее, поскольку они расходуются в переменных количествах как биохимические кофакторы и структурные компоненты. Как правило, в качестве отправных используют концентрации, приведенные в таблице 9. Однако в отдельных случаях эти рекомендации требуют существенной корректировки.

Многие микроорганизмы хорошо растут на простых минеральных средах, другие — требуют для своего роста сложного состава питательных сред. Это связано с тем, что отдельные микроорганизмы не способны синтезировать необходимые для них биохимические компоненты. Наиболее часто им

требуются витамины или (и) аминокислоты. Отдельные организмы являются довольно прихотливыми, и для их роста требуется наличие в среде десятка или двух десятков предварительно образовавшихся соединений. Их либо вводят в среду, либо используют дешевые компоненты, например отходы перерабатывающих отраслей АПК с известным химическим составом.

Осуществляя синтез сложных молекул, клетки микроорганизмов требуют энергетических затрат. Энергия образуется при окислении восстановленных органических соединений. Таким образом, углеродсодержащие соединения применяются не только для того, чтобы удовлетворить потребности клетки в элементарном углероде, но и для выработки энергии, необходимой для биосинтеза. Отношение образовавшейся клеточной массы к количеству потребленного субстрата будет зависеть от доли субстрата, пошедшего на получение энергии (сгорание до CO_2 и H_2O) и непосредственно включенного в массу клеток.

С биохимической точки зрения преобладающая часть теллоты выделяется при окончательном окислении, когда для восстановления кислорода до воды используются кофакторы — носители энергии. В ходе процесса они генерируют аденозинтрифосфат (АТФ), необходимый для биосинтетических реакций, поддержания клеточной структуры, активного транспорта молекул, установления градиента концентрации между клеткой и окружающей средой, а иногда еще и для обеспечения подвижности клеток. Следовательно, для удовлетворения потребности клетки в углероде и энергии углерод должен подводиться в систему в количестве, достаточном для биосинтеза и генерирования энергии. Это учитывается с помощью коэффициента выхода клеток. Необходимое для роста клеток количество углерода определяют путем деления необходимой плотности клеточной популяции на ожидаемый выход клеток. Например, чтобы получить на метаноле 30 клеток в 1 г культуральной среды при выходе 0,5 клетки на 1 г метанола, потребуется 60 г метанола в 1 г.

Из компонентов питательной среды особое место занимает кислород. Из-за слабого растворения в воде и в водных растворах подача кислорода в ферментационную среду — сложная задача.

Выводы

- проведен анализ научно-технической и патентной литературы в области разработки технологии пищевого ферментированного рыбного фарша;
- даны характеристики культурам микроорганизмов, используемых в производстве рыбных продуктов;
- обоснован выбор стартовых культур микроорганизмов для использования в производстве ферментированного пищевого рыбного фарша;
- изучены влияния стартовых культур микроорганизмов на процесс ферментации.

Список использованной литературы

1. В.М. Позняковский, О.А. Рязанова, Т.К. Каленик, В.М. Дацун. «Экспертиза рыбы, рыбопродуктов и нерыбных объектов водного промысла. Качество и безопасность». Н.: Сибирское университетское издательство, 2005.
2. Под редакцией Т.М. Сафроновой, В.И. Шендерюка. «Технология продуктов из гидробионтов». М.: «Колос», 2001.
3. Н.В. Трухин. «Рациональное использование рыбного сырья». М.: «Агропромиздат», 1985.
4. П.И. Андрусенко. «Малоотходная и безотходная технология при обработке рыбы». М.: «Агропромиздат», 1988.
5. М.В. Гольдин, А.А. Рыжков, Т.И. Слабко. «Сборник рецептур рыбных изделий и консервов». Санкт-Петербург, 2003.
6. Л.И. Борисочкин, А.В. Гудович. «Производство рыбных кулинарных изделий». М.: Агропромиздат, 1989.
7. Л.Е. Антипова, И.А. Глотова, А.И. Жаринов. «Прикладная биотехнология». Санкт –Петербург, Гиорд, 2003.
8. Л.А. Сарафанова. «Применение пищевых продуктов». Санкт –Петербург, Гиорд, 2005.
9. Г.Г. Жарикова. «Микробиология продовольственных товаров. Санитария и гигиена». М.: Академа, 2005.
10. «Вестник Павлодарского университета», научный журнал. №3 (12) 2003.
11. «Вестник сельскохозяйственной науки», № 11, «Бастау», 2003.
12. В.Д. Богданов, Т.М. Сафронова. Структурообразователи и рыбные композиции. М.: ВНИРО, 1993.
13. Е.М. Родин. «Холодильная технология рыбных продуктов». М.: Агропромиздат, 1989.
14. Т.М. Сафронова. «Сырье и материалы рыбной промышленности». М.: Агропромиздат, 1991.
15. Т.М. Сафронова. «Органолептические свойства продуктов рыболовства и современные методы их оценки». М.: Агропромиздат, 1998.
16. Т.Н. Слуцкая. «Биохимические аспекты регулирования протеолиза». Владивосток. ТИНРО-центр, 1997.
17. Справочник «Химический состав пищевых продуктов», М.: Агропромиздат, 1987.
18. Н.В. Трухин. «Рациональное использование рыбного сырья». М.: «Агропромиздат», 1985.
19. П.И. Андрусенко. «Малоотходная и безотходная технология при обработке рыбы». М.: «Агропромиздат», 1988.
20. Т.А. Парфентьева, З.А. Стародубцева «Мясные и рыбные товары» М.: «Экономика» 1984.-264с.

21. М.А. Габриэльянц, А.П. Козлов. «Товароведение мясных и рыбных товаров». М.: «Экономика», 1981.
22. Под редакцией Т.М. Сафроновой, В.И. Шендерюка. «Технология продуктов из гидробионтов». М.: «Колос», 2001.
23. М.В. Гольдин, А.А. Рыжков, Т.И. Слабко. «Сборник рецептур рыбных изделий и консервов». Санкт-Петербург, 2003.
24. Л.И. Борисочкин, А.В. Гудович. «Производство рыбных кулинарных изделий». М.: Агропромиздат, 1989.
25. Л.В. Антипова, И.А. Глотова, А.И. Жаринов. «Прикладная биотехнология». Санкт –Петербург, Гиорд, 2003.
26. Л.А. Сарафанова. «Применение пищевых продуктов». Санкт –Петербург, Гисрд, 2005.
27. Г.Г. Жарикова. «Микробиология продовольственных товаров. Санитария и гигиена». М.: Академа, 2005.
28. «Вестник Павлодарского университета», научный журнал. №3 (12) 2003.
29. «Вестник сельскохозяйственной науки», № 11, «Бастау», 2003.
30. В.Д. Богданов, Т.М. Сафронова. Структурообразователи и рыбные композиции. М.: ВНИРО, 1993.
31. Е.М. Родин. «Холодильная технология рыбных продуктов». М.: Агропромиздат, 1989.
32. Т.М. Сафронова. «Сырье и материалы рыбной промышленности». М.: Агропромиздат, 1991.
33. Т.М. Сафронова. «Органолептические свойства продуктов рыболовства и современные методы их оценки». М.: Агропромиздат, 1998.
35. В.М. Позняковский, О.А. Рязанова, Т.К. Каленик, В.М. Дацун. «Экспертиза рыбы, рыбопродуктов и нерыбных объектов водного промысла. Качество и безопасность». Н.: Сибирское университетское издательство, 2005
36. В.А.Исаев. Кормовая рыбная мука.- М.:Агропромиздат? 1985.-189с
37. С.А.Бредихин. Технологическое оборудование рыбоперерабатывающих производств.- М.: «Колос», 2005.-464с.
38. А.Ф. Шепелев, О.И. Кожухова. Товароведение и экспертиза рыбы и рыбных товаров. Ростов-на-Дону, 2001.
39. Патент №2287304 A23L 1/325 A23 L 1/20.