

СОВРЕМЕННЫЕ СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ РЫБНОГО СЫРЬЯ

ЛЕКЦИЯ: Рыбная промышленность Республики Беларусь

Вопросы

1. Беларусь в контексте мирового рынка рыбной промышленности
2. Сырьевая база рыбоводства РБ
3. Производственные ресурсы РБ
4. Промысловое рыболовство РБ
5. Импорт, экспорт рыбы и рыбной продукции

“Мировое потребление рыбы и рыбной продукции, согласно прогнозам, должно достигнуть нового рекордного уровня в 2013 г., объем производства впервые превысит 160 млн. тонн.”

Сельскохозяйственный обзор ОЭСР-ФАО на 2011-2023 гг.



Рыба и морепродукты являются одними из наиболее динамичных сегментов продовольственного рынка.

Основным критерием роста является увеличение покупательной способности, как в разрезе конкретных рынков, так и в глобальной перспективе. Это развитие проявляется во многих частях мира, однако, наиболее заметно на развивающихся рынках, таких как СНГ, Китай, Бразилия. Доля рыбы и рыбопродуктов в мировом продовольственном балансе постоянно растет, что объясняется, прежде всего, развитием аквакультуры.

Среднегодовое потребление рыбы в мире приближается к 20 кг. на душу населения, при этом доля продукции аквакультуры приближается к 50%. Устойчивый спрос на рыбу и рыбную продукцию стимулирует рост

производства продукции аквакультуры во всем мире и ведет к дальнейшему росту цен на рыбную продукцию.

Большую часть растущего мирового спроса обеспечивает промышленное выращивание рыбы и морепродуктов, которое увеличивается почти на 7% ежегодно. Вместе с тем производство рыбной продукции неоднородно с точки зрения ее видов и форм продукции. Мировое производство аквакультуры в 2010 г. состояло из 56,4% пресноводных рыб, 23,6% моллюсков, 9,6% ракообразных, 6,0% рыб *diadromous*, 3,1% морских рыб. Карпы составили 40,5% полного объема производства. Мировой объем торговли рыбой достиг в 2012 г.

рекордной отметки в \$102 млрд и увеличился на 9,4% по сравнению с 2011 г. Около 90% торговли рыбой и рыбной продукцией в количественном выражении составляют переработанные продукты. Торговля живой, свежей и охлажденной рыбой составляет 10 % мировой торговли. 85% рыбной продукции направлены на потребление человеком. В последние два десятилетия значительно возросла торговля растительными морепродуктами (до 0,8 млрд долл. США). Торговля продуктами переработки отходов рыбы достигла 0,4 млрд долл. США. В секторе производства рыбы лидируют 11 стран Азиатско-Тихоокеанского региона.

На его долю приходится 89% мирового объема, где доля Китая составляет 62%. Первую тройку ведущих экспортеров рыбы составляют Китай (12%), Норвегия (8%) и Тайланд (7%). Доля Китая в мировом экспорте рыбы и рыбных продуктов составляет более 13 млрд долл. США. В дальнейшем специалисты прогнозируют устойчивое лидерство в рыбной отрасли именно Китая.

На фоне быстрорастущего мирового рынка Республика Беларусь имеет большой потенциал для развития рыбной отрасли как с точки зрения насыщения собственного рынка, так и наращивания объема экспорта продукции.

Белорусский рынок рыбы и рыбопродуктов



Товарный рынок рыбной продукции Беларуси представлен продуктами премиум-класса из рыб ценных видов высокого ценового

сегмента и эконом-класса для потребителей среднего уровня доходов. Пищевые предпочтения населения Республики Беларусь определяются как общим уровнем культуры питания, так и национальными традициями и приоритетами.

Ежегодная потребность внутреннего рынка в рыбной продукции, включая мороженую, сушеную, соленую, копченую рыбу и филе, а также консервы и пресервы из рыбы и морепродуктов, составляет 120 - 150 тыс. тонн или 13-16 кг на человека, при медицинской норме от 16 до 24 кг. В связи с этим в Беларуси имеется большой потенциал для развития рыбной отрасли и насыщения внутреннего рынка.

В республике в 2012 г. потреблено 124,1 тыс. тонн рыбы и рыбопродуктов, что составляет – 13,1 кг. в расчете на душу населения. Это значительно ниже оптимального потребления и среднемирового уровня. При этом общий объем потребительских расходов на рыбу и морепродукты в Беларуси растет. Так, в 2012 году потребители потратили на рыбу и рыбную продукцию 561 млн долл. США., или 59,3 долл. на душу населения, что почти в 2 раза превышает уровень 2011 года.

Объем потребления рыбы и морепродуктов на душу населения в разрезе стран мира, долл. США						
Страны	2007	2008	2009	2010	2011	2012
Мир	41,9	44,1	45,9	48,2	50,7	53,2
Украина	17,0	24,7	25,5	30,1	36,7	40,9
Беларусь	16,9	18,9	19,9	21,2	33,5	59,3
Восточная Европа	39,3	45,9	50,4	56,2	64,6	72,0
Германия	72,6	73,6	72,2	77,5	81,7	83,5
Россия	53,6	63,8	73,7	83,1	97,2	110,0
Казахстан	48,3	60,9	71,4	90,9	111,5	127,6

Источник: Euromonitor International.

Уровень расходов на рыбу в Беларуси в целом выше, чем в ряде развитых стран и среднемирового уровня, но при этом остается на достаточно низком уровне. В 2012 г. объем продаж на рынке в ценах производителя в долларовом эквиваленте составил 74,1 млн долл. США. В разрезе трех основных групп продуктов (замороженной и охлажденной рыбы и морепродуктов, а также консервов) существует значительный потенциал роста – на 20% до 2017 г. Прогноз роста продаж до 2017 года указывает на существенный потенциал рынка и возможности для иностранного инвестора по продвижению новых видов продукции.

В торговой сети представлен достаточный ассортимент продукции как отечественного, так и иностранного производства. Так, в магазинах крупного торгового формата реализуется до 50 наименований мороженой рыбы и филе, 100 - сушеной, соленой, копченой, 200 – консервов и пресервов, 60 - готовых и консервированных ракообразных.

В 2012 году организациями торговли продано 94,1 тыс. тонн рыбы, морепродуктов и рыбных консервов, или 113,2 процента к 2011 г., из них консервов и пресервов из рыбы и морепродуктов 20,3 тыс. тонн, или 104,3 процента. Вместе с тем для устойчивого обеспечения потребностей населения и промышленности Беларуси необходимо не менее 180 тыс. тонн рыбы и рыбной продукции в год.

Для стимулирования рыбопромышленного комплекса в Республике Беларусь принята программа развития рыбной отрасли на 2011-2016 годы, предусматривающая ряд мероприятий государственной поддержки отрасли. В рамках данной программы планируется максимально обеспечить внутренний рынок собственной рыбой, причем основной акцент сделан на производство карпа.

2. Сырьевая база рыбоводства Беларуси. В республике рыбное сырье собственного производства представлено продукцией аквакультуры (рыбой, выращенной в специализированных рыбоводных хозяйствах, подсобными цехами производственных предприятий, сельскохозяйственными и частными структурами) и продукцией, полученной от ведения рыболовного хозяйства (озерно-речная рыба, выловленная арендаторами рыболовных угодий всех форм собственности). В валовых показателях преобладает продукция, на долю которой в 2012 г. приходилось 94,5%, на долю продукции внутреннего рыболовства (вылов озерно-речной рыбы)-лишь 5,5%.

Беларусь по насыщенности пресноводными водоемами занимает одно из первых мест в мире и в силу своего водного запаса имеет довольно серьезные потенциальные возможности для развития пресноводной аквакультуры. Однако значительная часть водного фонда не используется для получения рыбной продукции. Прудовое рыбоводство — основное направление ведения рыбного хозяйства в Беларуси. На его долю приходится до 90 % произведенной в республике рыбы. Выход товарной рыбы с единицы площади в различных рыбхозах составляет от 6 до 17 центнеров на гектар.

Выращиванием рыбы в аквакультуре (прудовое, садковое и индустриальное рыбоводство) занимаются 19 специализированных организаций. Это рыбоводные предприятия (рыбхозы) Минсельхозпрода и предприятия коммунальной собственности. В их распоряжении 20 тысяч гектаров искусственных прудов, в которых выращивается карп, толстолобик, амур, линь, щука, сом, а также ценные промысловые виды рыб — осетровые и форель. Продукция аквакультуры представлена 15 видами выращиваемых рыб (карповые, сомовые, осетровые, окуневые, чукучановые, шуковые, лососевые). В объеме общего производства доминируют прудовые карповые рыбы — 98%. На долю щуки, форели, осетровых и сомовых рыб приходится в сумме около 2%.



Несмотря на то, что годовое производство рыбы в Беларуси за последние 5 лет выросло в три раза (с 4,8 до 16,7 тыс. тонн), обеспеченность внутреннего рынка отечественной рыбой остается низкой. Доля белорусской рыбы на рынке оценивается примерно в 10%. В стране производится ежегодно 16 тыс. т рыбы, в то время как завозится около 160 тыс. т. Удельный вес продажи импортной рыбы в розничном товарообороте составляет 49%.

3. Производственные ресурсы Беларуси. В 2012 г. объем производства рыбопродукции в стране составил 81,7 млн тонн. При этом наибольший удельный вес – 42% приходится на кулинарные изделия из рыбы и рыбу свежую и охлажденную (21%).



Производственные мощности рыбоперерабатывающих организаций в настоящее время составляют в среднем 82-83 тыс. тонн в год. Износ оборудования – около 70%. Основные объемы производства товарной пищевой продукции сосредоточены в частных компаниях (85,4%). Основным сырьем для промышленной переработки в рыбоперерабатывающих организациях являются импортируемые океаническая рыба и морепродукты (сельдь, килька, салака, скумбрия, рыба семейства лососевых, осетровых, морская капуста и другие). В общем объеме производства товарной пищевой рыбной продукции выпуск

рыбной продукции из импортируемой пресноводной рыбы составляет не более 10 процентов.

Переработкой рыбы и рыбных продуктов в республике занимается более 60 рыбоперерабатывающих предприятий, крупнейшие из них: СП «Санта Бремор» ООО (г. Брест), СП «Леор Пластик» (г. Новогрудок), ОАО «Белрыба» (г. Минск), ИП «Вкус Рыбы Плюс», КПУП «Минскрыбпром», ОДО «Виталюр», ООО «Просма», ГП «ПТЦ г. Браслав».

Все производители рыбной продукции работают в условиях жесткой конкуренции. Лидер рынка по объему выпускаемой продукции и по занимаемой доли рынка Беларуси – «Санта Импекс Брест». Мощности производства позволяют ему конкурировать по цене не только на белорусском рынке, но также на рынках России и Украины. Белорусская компания СП «Санта-Бремор» занимает на рынке России 2 %, с объемом продаж – 38 млн долл. США. Крупнейшим производителем рыбных консервов в республике является – ГП «ПТЦ г. Браслав». Производственные мощности предприятия составляют 5,7 тыс. тонн в год.



Семь цехов по переработке рыбы рыболовных организаций Минсельхозпрода специализируются на переработке пресноводной рыбы собственного производства.

Основным каналом реализации продукции рыбоперерабатывающих предприятий на рынке является группа небольших, специализированных и фирменных торговых объектов, рынки, киоски и др. (54% продаж). Существенно, что доля дискаунтеров, гипер и супермаркетов не превышает 23%, от общего объема продаж, что свидетельствует о высоком

уровне доверия потребителей к специализированной торговле.



4. Промысловое рыболовство Беларуси.

Промысловое рыболовство на внутренних водоемах - одно из направлений ведения рыбного хозяйства Беларуси, которое занимается добычей рыбного сырья.

Рыбохозяйственный фонд естественных водоемов, пригодный для ведения рыболовного хозяйства составляет 170 тыс. га озер и водохранилищ и 4,3 тыс. км рек. В водоемах и реках Беларуси обитает 56 видов рыб. Из общего числа видов, отмечаемых в настоящее время, промысловое значение имеют не более 20.

Продукция рыболовства представлена 28 видами рыб и одним видом речных раков, фиксируемых отдельными товарными и сборными сортами. Около 75% уловов приходится на три вида - плотву, леща и карася. На долю сиговых рыб приходится не более 0,2%, угря - 1,9%, крупных хищников - ихтиофагов (щука, сом, судак, жерех) - 4,4%.

В 2012 г. в Беларуси рыбохозяйственную деятельность осуществляли 306 организаций. В их пользовании находилось 64,4 тыс. га рыболовных объектов, которые использовались для ведения рыболовного хозяйства на правах аренды, и 32,7 тыс. га - на правах безвозмездного пользования. Более 19 тыс. га занимала площадь прудов, для выращивания товарной рыбы.

В Беларуси в 2012 году выловлено и реализовано 25,6 тыс. тонн рыбы, в том числе промысловый улов составил 17,6 тыс. тонн. При этом наибольший объем рыбы (95% от общего улова) выловлен в искусственных водоемах. За 2012 год улов рыбы в республике уменьшился на 3%. По объему промыслового улова рыбы лидируют Брестская и Минская области, на долю которых приходится более 73%

республиканского промыслового улова рыбы. Уловы рыбы рыболовами-любителями достигли показателя 8 тыс. тонн и наблюдается устойчивая тенденция их роста.

5.Импорт, экспорт рыбы и рыбной продукции.

Беларусь не имеет прямого выхода к морю, в связи с чем перерабатывающие предприятия республики вынуждены импортировать морскую рыбу и морепродукты. Положительным моментом для инвестора является отсутствие в стране ограничений на импорт морской, пресноводной рыбы и морепродуктов. За государством закреплено исключительное право на осуществление импорта только продуктов переработки рыбы (готовая или консервированная рыба и икра осетровых). Основными экспортерами мороженой рыбы в Беларусь являются Россия, Норвегия, страны Балтии, Дания, Испания, Великобритания, Исландия, США, Канада, страны Латинской Америки и Индокитай.



В 2012 г. общий объем импорта рыбы и морепродуктов в стоимостном выражении был равен 308 млн долл. США. При этом объем импорта увеличился на 11,4% по сравнению с 2011 г. и составил 121 тыс. тонн. Крупнейшим экспортером свежемороженой рыбы в Беларусь является Россия. Поставки из России составляют 31% белорусского импорта. В 2012 г. импорт рыбы, поступившей из европейских стран, оценивался в 22 млн долл. США. Страны СНГ поставляют в Беларусь около 32,2% от всей ввозимой в страну рыбы. В Беларусь поставляются: лосось атлантический – из Норвегии; сельдь – из Норвегии, Великобритании, Финляндии, Швеции, Латвии, Литвы, Эстонии; скумбрия – из Великобритании, Ирландии, Норвегии, Польши; филе трески – из Испании, Польши, Литвы. Из всего объема реализованной в Беларуси рыбы, ракообразных и моллюсков только 46,1% – иностранного происхождения.

Экспорт. Переработанная рыбная продукция поставляется белорусскими предприятиями на внешние рынки. В 2011-2012 гг. доминирующей

экспортной позицией стала готовая или консервированная рыба – 80% экспорта. Практически весь экспорт (около 98%) приходится на белорусско-немецкое предприятие «Санта-Бремор», работающее в свободной экономической зоне «Брест».

Беларусь по данным 2012 г. поставила за рубеж 29 тыс. тонн готовой и консервированной рыбы и икры на сумму 125 млн долларов США и 2,8 тыс. тонн готовых и консервированных ракообразных и моллюсков. В 2012 г. экспорт белорусской рыбы и морепродуктов достиг 7 тыс. тонн и составил в стоимостном выражении 41,7 млн долл. США. При этом объем экспорта вырос на 70,2% по сравнению с 2011 г.

Основным рынком сбыта белорусской пресноводной рыбы и рыбопродукции – Российская Федерация. Крупнейшими рынками белорусского экспорта рыбы и рыбной продукции являются также Казахстан, Узбекистан, Армения, Украина, Молдова, Туркменистан, Польша и Германия. Более 98% экспорта белорусской рыбы и рыбной продукции приходится на страны СНГ. В дальнейшем планируется расширить географию экспорта рыбы.

Темпы экспортных поставок рыбы и рыбной продукции превышают темпы роста импорта, однако при этом чистый приток капитала в отрасли остается отрицательным. Согласно программе развития рыбной отрасли к 2015 г. планируется сокращение импорта рыбной продукции на 7,9 тыс. т в год и наращивание объемов экспорта.

ЛЕКЦИЯ: НОВЫЕ ВИДЫ БЕЛКОВОЙ ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ ИЗ ВОДНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИХ РЕСУРСОВ

ВОПРОСЫ

- 1. ОСНОВНЫЕ ТЕНДЕНЦИИ СОЗДАНИЯ НОВЫХ ВИДОВ БЕЛКОВОЙ ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ**
- 2. РЫБНЫЙ ФАРШ**
- 3. ФОРМОВАННЫЕ ПРОДУКТЫ**
- 4. ГИДРОЛИЗАТЫ ИЗ РЫБЫ**
- 5. ЭМУЛЬСИОННЫЕ И ПАСТООБРАЗНЫЕ ПРОДУКТЫ**
- 6. АНАЛОГИ НАТУРАЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ**

Водные биологические ресурсы занимают важное место среди продуктов питания животного происхождения благодаря высокому содержанию полноценного по аминокислотному составу белка, полиненасыщенных жирных кислот, витаминов, макро- и микроэлементов.

На пищевые цели используют далеко не все виды промысловых рыб. Причины этого заключаются в исторически сложившихся традициях, непригодности некоторых видов для технологической обработки, выявлении новых малоизученных объектов промысла, а также в отсутствии достаточно обоснованных технологических приемов переработки.

По данным ФАО, из-за отсутствия соответствующих способов переработки на пищевые цели не используется ежегодно около 40 млн т водных биологических ресурсов — рыб, беспозвоночных и водорослей.

Наиболее важные показатели сырья (мышечной ткани рыб) — водосвязывающая, водоудерживающая (ВУС) способность, жиросвязывающие, эмульгирующие, структурообразующие, структуростабилизирующие и адгезионно-когезионные свойства, вязкость, пластичность и упругость.

Основная тенденция в создании новых видов белковых пищевых продуктов в последние десятилетия заключается в интенсификации процессов их производства с одновременным приданием продуктам свойств, отражающих требования науки о здоровом питании. Создание продуктов нового поколения развивается в основном в двух направлениях: производство продукции с качественными и вкусовыми характеристиками, хорошо известными потребителям, и производство продуктов с новыми свойствами и составом.

Новые виды белковой пищи — это продукты питания, получаемые на основе различных! белковых фракций продовольственного сырья с применением научно обоснованных способов переработки и имеющие определенные химический состав, структуру и свойства, включая биологическую ценность и безопасность.

К новым видам продуктов можно отнести: формованные продукты на основе фарша, белковые гидролизаты, эмульсионные и пастообразные продукты, аналоги натуральных продуктов, а также изоляты, текстураты и концентратTM рыбного белка.

2.РЫБНЫЙ ФАРШ

Рыбный фарш — это продукт, полученный путем измельчения мышечной ткани рыб.

Производство рыбного фарша можно считать наиболее рациональным и экономически выгодным способом переработки рыбы.

К преимуществам производства фарша относятся: высокий выход съедобной части (40...60 %) по сравнению с выходом при разделке рыбы на филе, при котором на пищевые цели используется не более 32 % мышечной ткани; возможность использования для производства фарша сырья, непригодного для других видов переработки, а также отходов от филетирования и консервного производства.)

(Выход фарша зависит от морфологических свойств рыбы, соотношения массы мышечной ткани и массы костей, кожи с чешуей и плавников, вида применяемого оборудования).

Сама идея переработки рыбного сырья на фарш не нова, еще в 60-х годах прошлого века в Японии был освоен промышленный выпуск фарша. В настоящее время крупнейшими производителями фарша помимо Японии являются Канада, Дания, Исландия, Норвегия, Великобритания и Польша.

Сырьем для производства фарша в разных странах служат различные виды рыб, но предпочтение отдается рыбе нежирной, с белой мышечной тканью. В Японии, например, в основном используют минтай, а также такие виды, как морской окунь, хек, тихоокеанская треска, терпуг, марлин.

Факторами, определяющими технологическую пригодность рыб для производства фарша, являются: способ и продолжительность хранения сырья перед переработкой; химический состав мышечной ткани, и особенно содержание веществ, катализирующих нежелательные изменения в фарше; качество и тщательность первичной обработки рыбы.

Фарш высокого качества получают из рыбы, охлажденной сразу после вылова, но допускается использование и мороженой | рыбы с недлительным сроком хранения.

Сырой непромытый фарш хорошего качества получают из рыбы, переработанной до наступления посмертного окоченения, и длительное хранение охлажденной рыбы приводит к ухудшению вкусовых качеств фарша, что связано в основном с распадом 5-рибонуклеотидов, а также с накоплением низкомолекулярных продуктов жизнедеятельности микрофлоры.

При производстве промытого фарша тощую рыбу можно хранить в охлажденном состоянии в течение нескольких суток без заметного снижения ее технологической пригодности. Жирную рыбу с высоким содержанием темной мышечной ткани следует перерабатывать на фарш сразу после вылова, поскольку ее хранение в охлажденном состоянии в течение суток приводит к заметному снижению качества фарша из-за появления резкого рыбного запаха, ухудшения цвета и снижения гелеобразующей способности.

Замораживание рыбы перед переработкой на фарш заметно снижает ее технологическую пригодность, особенно при длительном хранении. Даже у рыб с высокой гелеобразующей способностью мышечной ткани это свойство теряется на 50...60 % после двух недель хранения в замороженном виде независимо от скорости замораживания и температуры хранения.

Технологическая пригодность рыбы для производства фарша определяется следующими факторами: соотношением содержания миофибриллярных и саркоплазматических белков, подверженностью белков денатурации во время хранения в замороженном виде, соотношением содержания полярных и нейтральных липидов, присутствием гемопротеидов, активностью тканевых ферментов.

Тощая рыба, как правило, более пригодна для производства фарша, чем жирная и рыба средней жирности после короткого (1...3 мес.) периода хранения в мороженом виде. Однако быстро развивающиеся денатурационные изменения белков в тощей рыбе могут привести к снижению влагоудерживающей способности (ВУС) и ухудшению консистенции фарша.

Технологическая пригодность жирной и рыбы средней жирности при хранении в замороженном виде снижается в результате окисления липидов, что оказывает негативное влияние на вкусовые качества фарша.

Качество фарша в значительной степени зависит от вида разделки рыбы. Считается, что фарш самого высокого качества можно получить из филе с удаленной

брюшной пленкой, но направлять такое сырье на фарш экономически нецелесообразно. Наиболее выгодно использовать тушку без теши и переднего отрезка позвоночника, хорошо зачищенную от брюшной пленки, почек, сгустков крови (тушка потрошенная без головы).

С технологической точки зрения важным показателем качества является формующая способность фарша, которая непосредственно связана с эластичностью и ВУС. Качество фарша зависит также от запаха, вкуса, наличия кожи, костей и др.

Кроме типичных явлений (денатурация белка, окисление жира и т. д.), вызывающих нежелательные изменения качества рыбного сырья при хранении, фарш подвержен действию различных факторов. Разрушение первоначальной структуры мышечной ткани при получении фарша приводит к высвобождению ферментов из клеточных структур, попаданию в фарш воздуха, примесей в виде крови, кожи, почек. Все это интенсифицирует нежелательные изменения качества фарша. Еще один фактор, влияющий на качество фарша, — степень измельчения мышечной ткани. Измельчение мышечной ткани до размера частиц 1,5...3 мм приводит к снижению ВУС фарша. Это самая нежелательная степень измельчения. При увеличении размера частиц до 3,5...4 мм или уменьшении до 1 мм ВУС возрастает. В первом случае — в результате меньшего механического повреждения мышечной ткани, во втором — благодаря увеличению в фарше фракции водорастворимых белков.

Для повышения ВУС и стабильности при хранении в фарш вносят различные добавки, предотвращающие денатурационные изменения белков и потерю их способности связывать воду, а также вещества, препятствующие окислительным изменениям липидов.

Положительное влияние на стабильность качества фаршей при хранении оказывают сахара и продукты их взаимодействия с аминокислотами или пептидами. Оптимальная концентрация сахаров в фарше достаточно высока — 3...10 %. Наиболее выраженным антиденатурационным действием обладают трисахариды, например рафиноза, — ее действие в 2...3 раза эффективнее, чем ди- и моносахаридов.

Из моносахаридов наиболее сильное антиденатурационное действие оказывают глюкоза, фруктоза, манноза, галактоза, а самое слабое, даже негативное, — рибоза и ксилоза. Из дисахаридов явное антиденатурационное свойство проявляют сахароза, лактоза, трегалоза, мелибиоза. Для улучшения консистенции фаршей применяют различные полисахариды — альгинат натрия, амилопектин, каррагинан, карбоксилметилцеллюлозу. Их вносят в фарш в количестве 0,3...0,5 %.

Антиденатурационное действие сахаров объясняется присутствием групп ОН, благодаря которым сахара могут соединяться с боковыми цепями в молекулах белка, что увеличивает гидратацию и препятствует взаимодействию между собой боковых белковых цепей, особенно при вымораживании воды. При замораживании воды прекращается миграция ионов в фарше, а увеличение концентрации сахаров в растворе приводит к снижению электропроводности фарша. При концентрации сахара 8... 10 % миграция ионов электролитов замедляется настолько, что актомиозин мышечной ткани рыбы, помещенной в такой раствор во время хранения при температуре минус 20 °С, практически не подвергается денатурации.

Криозащитное действие сахаров значительно усиливается в присутствии полифосфатов, которые используют как вещества, повышающие ВУС, оказывающие антиокислительное действие и улучшающие структурно-механические свойства фарша.

Действие фосфатов обусловлено влиянием диссоциации актомиозина на актин и миозин. Диссоциация увеличивает растворимость миофибриллярных белков и их способность удерживать воду. Для применения в рыбной промышленности наиболее

подходят тринатрийфосфат, пирофосфат и триполифосфат. С точки зрения взаимодополнения свойств этих солей рекомендуется применять фосфаты в виде соответствующих смесей. В настоящее время известны такие коммерческие препараты, как Биофос-90 (смесь щелочного и кислого фосфатов), Abastol-305 (комбинация ди-, три-, полифосфатов с высокой концентрацией пирофосфатов), AbastoI-772 (трехзамещенный дифосфат натрия) и др. Фосфаты вносят в фарш в количестве 0,15...0,40 %.

Глутамат натрия вносят в рыбный фарш в основном для стимуляции вкуса. Однако помимо этого он может быть использован как антиденатурант миофибриллярных белков. Антиденатурационный эффект достигается при содержании 0,42 % глутамата натрия в фарше.

Для предотвращения окислительных изменений липидов, повышения липкости фаршей применяют различные эмульгаторы, чаще всего сорбиты. Как поверхностно-активные вещества эмульгаторы способствуют диспергированию жира в фаршевой массе, но поскольку существует опасность их токсического воздействия на организм человека, их применяют редко. Из натуральных эмульгаторов лучше всего использовать лецитин в количестве 0,2...1,5 % массы фарша.

Применение антиокислителей особенно необходимо для фарша из жирной рыбы. Наиболее эффективны синтетические антиоксиданты — бутилгидроксианизол, бутилгидроокситолуол, про-пилгаллат, этилендиаминтетрауксусная кислота — и их производные. Согласно теории отрицательного катализа эти соединения обладают редуцирующими свойствами, способны разрушать пероксиды жира и, кроме того, могут восстанавливаться, благодаря чему даже в малой концентрации в течение нескольких месяцев предотвращают окисление жира в мороженом фарше при хранении. Концентрация синтетических антиоксидантов в рыбном фарше составляет 0,01...0,05 %, хотя достаточная активность достигается и при более низких значениях.

В некоторых странах, например в Польше, использование синтетических антиоксидантов запрещено. Применяют только а-токоферол и аскорбиновую кислоту. Эффективная концентрация токоферола для мороженого рыбного фарша 0,02...0,05 %, аскорбиновой кислоты как синергетика 0,05 %. Недостатком токоферола как антиоксиданта является трудность его введения в фарш, поскольку он растворяется только в жире и в спирте. Таких трудностей не возникает в случае применения аскорбиновой кислоты, которая хорошо растворяется в воде. Антиокислительное действие аскорбиновой кислоты объясняется ее сильной редуцирующей способностью. Установлено, что для фарша из жирной рыбы добавление 0,05 % аскорбиновой кислоты более эффективно, чем внесение 0,02 % а-токоферола.

В последние годы появились новые антиокислители, разрешенные к применению в пищевой промышленности. Перечень их приведен в СанПиН 2.3.2.1078—01 под индексами с Е306 по Е322. Эффективность применения большинства из них для стабилизации рыбного фарша практически не изучена.

Натуральные приправы (специи), правильно подобранные, могут быть использованы в качестве добавки в рыбный фарш не только в качестве улучшителей вкуса, аромата, но и как антиоксиданты. В зависимости от антиокислительной активности специи условно подразделяют на три группы: с выраженным антиокислительным действием — например, свежий и сушеный чеснок, зеленый и черный перец, ягоды можжевельника, тмин, розмарин, гвоздика и др.; со слабым антиокислительным действием — молотый красный перец, мускатный орех; с проокислительным действием — лавровый лист, майоран, кориандр и др.

Антиокислительная активность специй зависит в основном от состава и содержания присутствующих в них фенольных соединений, в частности флавоноидов,

кислот и других веществ. Присутствие эфирных масел существенно не влияет на антиокислительную активность специй, а иногда эти вещества могут действовать как проокислители. Высокие концентрации специй (выше 0,4 %) неэффективны. Оптимальными можно считать концентрации до 0,3 %. При составлении смесей, состоящих из нескольких видов специй, которые по отношению друг к другу могут оказывать синергетическое действие, оптимальное содержание каждой специи составляет примерно 0,1% массы фарша.

Нагревание специй перед внесением в фарш до ПО...160 °С повышает их антиокислительную активность, поэтому, по некоторым данным, для стабилизации рыбного фарша при морозильном хранении применяют стерилизованные приправы. Молотые натуральные приправы способны набухать и связывать воду, что повышает ВУС фарша.

Для повышения ВУС в фарши можно вводить белковые гидролизаты, которые не только повышают их способность связывать воду, но и являются естественными антиокислителями, а также препятствуют взаимодействию (синерезису и агрегации) коллоидных структур. Наиболее эффективны в качестве антиокислителей гидролизаты желатина. Например, гидролизат желатина — препарат Addi-Fro-71 (Швеция) — добавляют в фарш в количестве 3...6 %. Не исключено, что гидролизаты желатина оказывают также антиденатурационное действие и замедляют протеолитические процессы в мороженом фарше.

Современная технология производства рыбного фарша, и особенно формованных пищевых продуктов на его основе, предусматривает введение в фарш белковых компонентов растительного происхождения, в частности соевых белков — изолятов, концентратов, текстуратов, широко применяемых в различных областях пищевой промышленности в качестве загустителей и эмульгаторов. При невысоких концентрациях эти добавки улучшают реологические свойства фарша, при высоких — ухудшают вкус фаршевых изделий.

К другим добавкам, применяемым при производстве рыбного фарша и заслуживающим внимания, относятся, прежде всего, поваренная соль и цитрат натрия. Поваренная соль, добавляемая в количестве 2,5...4 %, действует как растворитель миофибриллярных белков, а при концентрации, превышающей 20 %, — как денатурационный агент и консервант. Кроме того, соль замедляет гидролиз и окисление липидов. Не рекомендуется добавлять соль в количестве менее 1 %, поскольку в этом случае она действует как проокислитель.

Цитрат натрия используют в основном как добавку, предотвращающую желирование мороженого фарша в процессе его хранения, поэтому его рекомендуют применять для фарша, в состав которого помимо других добавок входят соли щелочных металлов с липотропными анионами, вызывающие желирование, например, хлорид натрия.

В зависимости от применяемых способов обработки получают фарш нескольких видов: стабилизированный, промытый водой, вареный или готовый к употреблению, соленый, сушеный и ферментированный, а также кулинарный, не предназначенный для хранения, без стабилизирующих добавок и используемый в свежеприготовленном виде.

Среди разных видов «рыбного фарша» наибольший интерес с технологической и экономической точек зрения представляет стабилизированный фарш. По своему химическому составу и свойствам он незначительно отличается от мышечной ткани, но содержит антиденатурационные вещества, антиоксиданты и другие добавки.

Стабилизированный фарш можно изготавливать как из непромытого, так и из предварительно промытого фарша. Промывка водой необходима, например, когда

фарш получают из отходов от филетирования. Тогда в нем содержится большое количество крови, что негативно отражается на качестве фарша.

При использовании рыбы со значительным содержанием темной мышечной ткани фарш разделяют на две фракции путем обработки тушек или филе рыбы в два приема — сначала на сепараторе (фарш-сепараторе) со слабо натянутой на барабане лентой, затем «отходы» от первого сепарирования пропускают через сепаратор с туго натянутой лентой.

Первая фракция фарша состоит в основном из белой мышечной ткани и не содержит кусочков кожи или подкожной темной мышечной ткани. В состав второй фракции входит темная мышечная ткань, значительное количество кусочков кожи, почек и мелких костей. Если такой фарш предназначен для изготовления формованных изделий, кости измельчают с помощью коллоидной мельницы или устройства для тонкого измельчения. Поскольку фарш второй фракции обычно красно-серый или бурый, его перед измельчением целесообразно промыть водой.

Промывка водой является основной операцией, улучшающей качество и стойкость фарша при хранении. Она позволяет удалить вещества, прямо или косвенно вызывающие неблагоприятные химические и физические изменения в процессе хранения мороженого фарша, — гемопротеиды, небелковые азотистые вещества, ферменты, водорастворимые белки.

Промывка оказывает благоприятное действие на свойства фарша, особенно на цвет, запах и консистенцию. Улучшение цвета является результатом удаления из фарша следов крови, тканевого сока, а также определенного количества каротиноидов. Это влияние промывки особенно заметно в фарше из тощей рыбы, а также в фарше, полученном из отходов от филетирования. В случае с фаршем, полученным из жирной рыбы, промывка не приводит к улучшению цвета, так как жир препятствует вымыванию пигментов, которые находятся главным образом в межклеточном пространстве.

Улучшение запаха фарша в результате промывки обусловлено тем, что основное количество веществ, придающих запах или катализирующих его образование, растворимо в воде. Особенно эффективно при промывке фарша удаляются низкомолекулярные азотсодержащие компоненты — аммиак, амины, триметиламин-оксид (ТМАО), свободные аминокислоты, а также вещества липидного характера — свободные жирные кислоты, альдегиды и др.

С экономической точки зрения производство промытого фарша менее оправдано, чем непромытого, поскольку его выход в зависимости от кратности промывки составляет 28...32 %. Но если фарш непромытый (кулинарный) хранится всего 2 мес. при минус 18 °С, то одно-двукратная промывка фарша водой позволяет увеличить продолжительность хранения до 6 мес. (фарш особый пищевой).

Наибольший интерес в этом отношении представляет фарш типа сурими, производство которого в мире, по данным ФАО, составляет около 700 тыс. т в год. Сурими получают путем многократной промывки фарша водой с последующим внесением в него стабилизирующих добавок, о которых шла речь выше.

При однократной промывке фарша небольшим количеством воды (2...5 ч. воды на 1 ч. фарша) величина потерь обычно больше зависит от продолжительности промывки, чем от соотношения фарша и воды. Вместе с тем при соотношении воды и фарша, например 10: 1, промывка в течение 10...30 мин незначительно снижала содержание в фарше белка, минеральных солей и липидов. При увеличении числа промывок увеличивается потеря белков саркоплазмы и снижается выход фарша. Это обусловлено большими потерями массы мышечной ткани, главным образом в виде взвесей, особенно если для отделения воды от промытого фарша применяют прессование.

При многократной промывке частицы фарша впитывают большое количество воды, что затрудняет ее отделение, а в результате полученный продукт характеризуется повышенным содержанием влаги.

В фарше типа сурими, изготовленном по классической технологии, которая предусматривает применение больших количеств воды по сравнению с количеством фарша, например 7: 1, а также многократную промывку — 4...6 раз, массовая доля воды в конечном продукте превышает 86 %. При такой обработке практически полностью удаляются все вещества, растворимые в воде, а также жир.

Качество сурими оценивают по японской классификационной системе, которая предусматривает определение физико-химических и реологических показателей и гелеобразующей способности. Из физико-химических показателей определяют массовую долю влаги, рН, вязкость, ВУС, наличие включений кусочков кожи, степень белизны.

На практике фарш промывают пресной водой чаще всего 3...4 раза при соотношении фарша и воды 1: 5...1:7. Продолжительность первой промывки 20 мин, последующих — не более 10 мин, при этом температура смеси не превышает 10 °С. Выход промытого фарша (20...25 % массы неразделанной рыбы) и его качество в значительной степени зависят от условий промывки, а также от качества и вида сырья.

Для оптимизации процесса промывки фарша применяют воду, подкисленную до рН 5,5, что позволяет наиболее полно удалить из мышечной ткани гемопротеиды — гемоглобин и миоглобин и благодаря этому достичь более полного осветления фарша, а также уменьшить потери водорастворимых белков по сравнению с промывкой пресной водой.

Промывку фарша водой с добавлением слабых кислот и солей щелочных металлов (например, Na_2CO_3 , NaHCO_3) применяют в основном для повышения его желирующей способности при тепловой обработке и при производстве камабоко — национального японского продукта. Это заметно предотвращает снижение желирующей способности промытого фарша при хранении в замороженном виде, а также частично препятствует окислению липидов, особенно если фарш был изготовлен из жирной рыбы.

После промывки и обезвоживания в фарш вносят стабилизирующие добавки и массу перемешивают, предпочтительно в куттере, поскольку он обеспечивает более высокую степень диспергирования вносимых добавок, чем обычная фаршемешалка.

Срок хранения фарша зависит от вида рыбы, способа консервирования (стабилизации), вида и качества упаковки, температуры хранения.

Влияние вида рыбы на срок хранения фарша обусловлено свойствами измельченной мышечной ткани, ее подверженностью нежелательным физико-химическим изменениям. Для фарша из жирной рыбы эти изменения прежде всего касаются окисления липидов. Качество фарша в этом случае снижается в основном в результате появления запаха и вкуса окисленного жира. В нестабилизированном мороженом фарше из жирной рыбы запах появляется после 2...4 мес. хранения в зависимости от температуры.

Добавление антиокислителей и синергетиков увеличивает продолжительность хранения стабилизированного мороженого фарша из жирной и среднежирной рыбы более чем в 3 раза по сравнению с нестабилизированным.

Качество мороженого фарша из тощей рыбы в процессе хранения ухудшается в основном в результате денатурации белков, что вызывает снижение ВУС и ухудшение консистенции. Практически срок хранения фарша из тощей рыбы прямо пропорционален устойчивости к денатурации миофибриллярных белков при замораживании. Фарш из минтая, трески, путассу и других рыб, для которых характерно

быстрое снижение растворимости миофибриллярных белков в процессе морозильного хранения, быстро теряет технологическую пригодность. Если фарш не стабилизирован, срок его хранения ограничен 2...3 мес.

Нестабилизированный фарш из рыбы с высокой устойчивостью белков к денатурации при замораживании (например, из аргентины) может храниться в течение 8...9 мес без потери ВУС, но органолептическая оценка его значительно снижается и к концу хранения после тепловой обработки консистенция фарша становится волокнистой и твердой.

Для эффективного предотвращения денатурационных изменений в фарш из тощих рыб вносят стабилизирующие добавки, понижают температуру замораживания и хранения желательно ниже минус 25 °С. При таких условиях максимальный срок хранения фарша увеличивается до 9...12 мес.

На продолжительность хранения фарша из рыбы различной жирности значительное влияние оказывает вид упаковки. Установлено, что наиболее целесообразна герметичная упаковка, особенно в случае хранения фарша из рыбы средней жирности. Консистенция фарша из такой рыбы изменяется не так быстро, как из тощей, а окисление жира проявляется менее заметно, чем в фарше из жирной рыбы. Основная причина ухудшения качества фарша в процессе хранения — окислительные изменения липидов. Поскольку в мышечной ткани среднежирной рыбы содержание проокислителей невысоко, окисление жира происходит главным образом в наружных слоях блоков фарша в результате доступа воздуха из окружающей среды. Доступ кислорода замедляется при глазировании блоков и в результате применения для их упаковки газонепроницаемой пленки.

В промытом фарше, который характеризуется низким содержанием липидов и естественных проокислителей, основным фактором, определяющим возможный срок хранения, являются денатурационные изменения белков. Для обеспечения возможно более длительного срока хранения такого фарша помимо введения в него стабилизирующих добавок необходимо обеспечить по возможности наиболее низкую температуру хранения. При этом технологическая пригодность соленого фарша остается более высокой в начальный период хранения (до 5 мес. при минус 20 °С), чем несоленого, однако по истечении этого срока качество его быстро ухудшается в основном из-за гелеобразования, если в фарш не добавлено вещество, препятствующее желированию, например, цитрат натрия.

Денатурация сопровождается изменением в конформации молекул белка, которое влечет за собой потерю их нативных свойств: растворимости, оптической активности и др.

Денатурация белка в рыбном фарше может быть результатом вымораживания воды, действия кислот при промывке, поваренной соли, повышенной температуры и других факторов, например взаимодействия белков с окисленными липидами. Это приводит не только к уменьшению растворимости белков, но и к снижению их пищевой ценности, а также к неферментативному побурению фарша. Механизм взаимодействия липидов с белками очень сложен и многообразен, доказательством этого служит присутствие в липидно-белковых комплексах химических связей различных типов.

Реакция липидов с белками может приводить также к образованию белково-липидных комплексов и связей белок—белок, катализированных изменениями липидов. Взаимодействие аминокислот и белков с первичными продуктами окисления липидов не вызывает изменения органолептических свойств продукта, однако биологическая ценность его снижается в результате разрушения отдельных

аминокислот, и в первую очередь серосодержащих — цистеина и метионина, которые окисляются до сульфона.

Продукты окисления жира могут легко отрывать водород сульфгидрильных групп белков, что ведет к их агрегации и снижению растворимости. Сложный механизм взаимодействия липидов с белками обусловлен состоянием как белков, так и липидов. Главную роль во взаимодействии с липидами в замороженном рыбном фарше играют миофибриллярные белки, при этом замораживание заметно катализирует процесс.

Реакции вторичных продуктов окисления липидов (альдегиды, кетоны) с аминокислотами и белками сходны с реакцией Майяра, так как способны вызывать побурение (побурение) фарша, что приводит к снижению органолептических свойств, особенно к появлению неприятного запаха фарша. Биологическая ценность белков в результате их взаимодействия с вторичными продуктами окисления липидов снижается в результате разрушения лизина, триптофана и метионина, особенно в процессе морозильного хранения фарша.

К другим факторам, влияющим на реакцию продуктов окисления липидов с белками и аминокислотами, относятся pH, концентрация соли, температура, доступ воздуха, света и др. Несмотря на многочисленные исследования в этой области, результаты неоднозначны. Например, в модельных системах эта реакция быстрее всего происходит при значении pH, близком к изоэлектрической точке белка, а в мороженом рыбном фарше — при естественном значении pH мышечной ткани.

Перемешивание и измельчение фарша облегчают взаимодействие липидов с белками, возможно, в результате увеличения площади контакта между реагирующими компонентами.

Одним из важных показателей качества фарша является его способность к гелеобразованию при нагревании. Наибольшее влияние на консистенцию фарша и способность к желированию оказывают изменения миофибриллярных белков, которые достаточно легко вступают в реакцию с окисленными липидами.

Из миофибриллярных белков миозин обладает самой высокой способностью образовывать эластичный гель и эмульгировать жир в нагретых гомогенатах мышечной ткани рыбы. Это обусловлено специфическим строением молекулы миозина и присутствием в ней многочисленных групп SH, которые окисляются в процессе нагревания фарша или под воздействием других факторов, что приводит к образованию в белке ковалентных связей типа S—S. По мере увеличения числа связей S—S плотность и твердость геля возрастают, что сопровождается частичной потерей питательной ценности белка, особенно переваримости, поскольку связи типа S—S относительно устойчивы к действию протеолитических ферментов.

Кроме того, гелеобразование связано не только с окислением групп SH до S—S, но и с появлением в белке связей типа SH—SS. Способность миозина к желированию зависит от нескольких факторов, важнейшие из которых: температура и продолжительность нагревания, отношение количества миозина к количеству актина в белке, концентрация белка, наличие добавок, активность протеолитических ферментов и др.

Для гелеобразования фарша можно выделить два температурных оптимума: 30...35 и 60...70 °C (при нагревании). Под действием высокой температуры или в результате длительного нагревания может произойти вторичная деградация образовавшегося геля, при этом консистенция фарша ухудшается.

Увеличение молярного соотношения миозина и актина в фарше повышает прочность геля после тепловой обработки. По некоторым данным, максимальная прочность геля наблюдается при молярном отношении миозина к актину 2,7 : 1. Это

означает, что наиболее благоприятные условия для гелеобразования создаются, когда в фарше 15...20 % белков присутствуют в виде актомиозина, который в этом случае действует как связующий и структурообразующий фактор, улучшающий структуру геля.

Прочный и эластичный гель, который после нагревания фарша способен связывать отдельные частицы мышечной ткани, может образовывать только растворимая неденатурированная фракция миофибриллярных белков, т. е. степень растворимости миофибриллярных белков и их концентрация в фарше определяют его консистенцию после тепловой обработки, поэтому целесообразно вносить в фарш антиденатурирующие добавки.

Действие добавок HJ консистенцию подвергаемого тепловой обработке фарша проявляется по-разному. Некоторые вещества, понижающие температуру криоскопической точки (например, глутамат натрия), соединения, вызывающие диссоциацию акто-миозина, — триполифосфат, гексаметафосфат, цитрат натрия — ускоряют гелеобразование и увеличивают прочность геля, в то время как сахара такого действия не оказывают.

Отрицательное влияние протеолитических ферментов на консистенцию фарша проявляется при медленном повышении температуры в процессе нагревания. Активация ферментов при этом приводит к гидролизу белков до наступления полной инактивации ферментов, которая происходит при 80...85 °C.

Изменения белков под действием ферментов во время нагревания фарша касаются в основном тропомиозина и миозина. Тропомиозин отличается высокой термоустойчивостью, но легко гидролизует под действием протеолитических ферментов. В результате ферментативного гидролиза в процессе нагревания фарша при температуре ниже 70 °C в миозине уменьшается содержание тяжелых цепей и увеличивается число легких цепей, что приводит к ослаблению консистенции фарша.

Таким образом, для достижения хорошей гелеобразующей способности фарша при тепловой обработке необходимо предотвращать разрушение миозина путем быстрого нагревания фарша до необходимой температуры.

Значительное влияние на качество фарша оказывает содержание в нем триметиламинооксида (ТМАО), в результате разложения которого под действием ферментов, присутствующих в саркоплазматической фракции белков, образуется формальдегид. Гидролиз ТМАО с образованием формальдегида может происходить в широком диапазоне температур как при тепловой обработке, так и при морозильном хранении фарша. Содержание ТМАО в фарше в значительной степени зависит от вида рыбы, из которой он изготовлен. Наиболее высоким содержанием ТМАО отличаются рыбы, традиционно используемые для производства фарша, — минтай, треска, хек и др.

Образующийся при гидролизе ТМАО формальдегид вступает в реакцию с белками, снижает их растворимость, блокирует некоторые функциональные группы, что приводит к уменьшению пищевой ценности и переваримости белков.

Наиболее сильными катализаторами процесса разложения ТМАО служат миоглобин и гемоглобин, активирующие как ферментативное, так и химическое разложение ТМАО при нагревании фарша. Из свободных аминокислот заметное каталитическое действие оказывает цистеин. В фарше, передержанном в незамоороженном состоянии, опосредованным катализатором бактериальных ферментов, которые разлагают ТМАО, является хлорид натрия в концентрации 2...3 %.

Установлено, что формальдегид образуется при замораживании и последующем хранении непромытого фарша из тресковых рыб, препаратов более подвержен покоричневению, чем фарш без добавок. Активаторами реакции Майяра выступают

ионы меди и железа, карбоновые кислоты и их соли, в том числе цитрат натрия, а также некоторые фосфаты и атмосферный кислород.

При неферментативном покоричневении рыбного фарша значительным изменениям подвергается гемоглобин, который в присутствии кислорода воздуха окисляется в оксигемоглобин, а последний, в свою очередь, легко переходит в коричневый метмио-глобин. Протеканию этих реакций способствуют недостаточное охлаждение рыбы перед переработкой на фарш, неправильное обескровливание и доступ атмосферного кислорода. Кроме ухудшения окраски фарша эти реакции могут вызвать нежелательные изменения запаха. Это особенно заметно при взаимодействии окисленных гемопротеидов с сероводородом, который может быть продуктом распада серосодержащих аминокислот. Кроме промывки эти изменения можно предотвратить путем ограничения доступа кислорода в фарш в процессе его изготовления, хранения и размораживания.

На вкус фарша, подвергнутого термообработке после размораживания, значительное влияние оказывает степень изменения нуклеотидов. Самый важный нуклеотид, который придает мышечной ткани рыбы и соответственно фаршу желаемый вкус, — инозин-5-монофосфат (ИМФ). Он образуется в результате гидролитического дезаминирования аденозинмонофосфата (АМФ), являющегося продуктом распада АТФ. Распад ИМФ под действием фермента фосфомоноэстеразы не только приводит к утрате вкусовых свойств мышечной ткани, но и вызывает образование веществ, ухудшающих вкус. Инозин, образующийся из ИМФ, не имеет вкуса, а продукт его ферментативного гидролиза — гипоксантин придает продукту характерный горький вкус. Скорость разложения нуклеотидов в мышечной ткани зависит в значительной мере от продолжительности хранения рыбы до переработки ее на фарш, температуры и продолжительности хранения фарша, pH и других факторов. Низкая температура только частично тормозит дефосфорилирование и дезаминирование 5-рибонуклеотидов, так как большинство ферментов, катализирующих их разложение, относительно устойчивы к действию низких температур. Например, фосфогидролаза, катализирующая гидролиз ИМФ и инозина, остается активной даже при минус 20 °С, а фосфотрансфераза — при минус 30 °С.

В мороженом рыбном фарше нуклеотиды изменяются быстрее, чем в филе или в неразведенной рыбе, так как механическое повреждение первичной структуры мышечной ткани ускоряет ферментативные процессы. Дополнительным фактором, вызывающим качественные и количественные изменения нуклеотидов, служит тепловая обработка, особенно при медленном нагревании, поскольку максимум активности разрушающих их ферментов приходится на температуру около 40 °С. При быстром нагревании фарша, например острым паром, содержание ИМФ снижается не более чем на 30 % его количества в сыром фарше.

Таким образом, качество рыбного фарша зависит от вида рыбы, ее качественного состояния, вида разделки, способов получения и обработки, внесенных добавок, продолжительности и условий хранения и др. Способ получения и качество фарша определяют основные направления его использования. Рыбный фарш является полноценным сырьем или основой для производства различных продуктов с заранее заданными свойствами.

3. ФОРМОВАННЫЕ ПРОДУКТЫ

Формованный рыбный продукт — продукт заданных формы и размеров на основе рыбного фарша с различными добавками.

Ассортимент формованных рыбных продуктов разнообразен по рецептурам, внешнему виду, способам термической обработки и т. д. Такие формованные изделия, как котлеты, рыбные палочки, биточки, фрикадельки и др., выпускаются в готовом к

употреблению в виде, т. е. после соответствующей тепловой обработки, или в виде замороженных полуфабрикатов.

Основным требованием к фаршу, используемому для приготовления формованных изделий, кроме отсутствия порочащих признаков, например запаха окисленного жира, является высокая влагоудерживающая способность. Для выработки формованных изделий используют фарш, приготовленный из рыбы одного или нескольких видов. Фарш может быть свежеприготовленным из охлажденной или мороженой рыбы либо мороженым промышленного производства.

Котлеты, биточки, тефтели, рыбные палочки, рулеты, а также начинку для пирожков, пельменей, беляшей изготавливают из свежеприготовленного непромытого фарша (кулинарного), стабилизированного или нестабилизированного и хранившегося в замороженном виде.

Подготовленную фаршевую массу формируют при помощи специальных формовочных автоматов или вручную, замораживают и хранят как полуфабрикат или подвергают тепловой обработке после предварительной панировки и затем замораживают. При этом наиболее предпочтительно быстрое замораживание, при котором образующийся лед имеет мелкокристаллическую структуру, что способствует лучшему сохранению консистенции продукта. Формованные изделия, подвергнутые тепловой обработке, чаще всего обжарке, относятся к продуктам повышенной кулинарной готовности.

Компонентный состав фаршевой смеси для изготовления продукции может быть самым разнообразным и зависит от направления использования — для массового потребления и для разных возрастных групп. При этом фаршевая масса должна обладать хорошей формующей способностью, т. е. определенными структурообразующими свойствами. Для этого в фаршевую массу вносят различные наполнители в соответствии с рецептурой того или иного продукта, изменяющие структурно-механические свойства фарша, вкус и запах готового продукта.

Технология производства рыбных колбасных изделий практически не отличается от технологии производства мясных колбасных изделий. Для придания соответствующих структурно-механических свойств в колбасную массу добавляют говядину или свинину, а часть рыбного фарша может быть заменена соевым белком или рыбной; белковой пастой.

Для производства рыбных колбасных изделий во ВНИРО разработана технология получения промытого фарша «Особый», который обладает относительно слабым рыбным запахом и вкусом, высокой ВУС, хорошо формируется и сочетается со шпигом и мясом наземных животных, а также с другими компонентами, входящими в рецептуры колбасных изделий.

Отечественной рыбной промышленностью освоен выпуск вареных и нескольких видов сыро- и варено-копченых колбас: «Новинка», «Калининградская», «Полярная», «Балтийская», «Красносельская» и др. Технология их производства, а также других колбасных изделий на основе рыбного фарша достаточно хорошо освещена в научной литературе.

Своеобразными формованными продуктами, которые на протяжении веков остаются национальными японскими блюдами, являются продукты типа камабоко, чикува и им подобные. Для приготовления этих изделий фарш должен соответствовать довольно строгим требованиям, особенно в отношении растворимости белков. Этим требованиям наиболее полно отвечает промытый фарш типа сурими и стабилизированный фарш из рыбы средней жирности, в котором растворимость белков и железирующая способность во время хранения в замороженном виде снижаются незначительно.

Для приготовления камабоко используют промытый фарш (сурими) из мышечной ткани минтая, который смешивают с крахмалосодержащими продуктами, специями, пряностями, формуют, отваривают или обжаривают. Из фарша сурими в Японии вырабатывают около 500 видов камабоко, а также аналоговую продукцию, например крабовые палочки.

После формования камабоко направляют на термическую обработку, которую проводят в два этапа. На первом этапе продукт кратковременно нагревают при температуре около 40 °С. На втором этапе термообработки (варка в воде, обработка острым паром, обжарка) структуру камабоко закрепляют и продукт доводят до полной кулинарной готовности.

К формованным изделиям относится также большой ассортимент рыбомучной продукции: пирожки, пельмени, рыбные макароны, соломка, рыбно-картофельные и рыбно-кукурузные чипсы и т. д.

В случае изготовления специализированной продукции помимо традиционно используемых компонентов, таких как овощи, зелень, хлеб, сухое молоко, яйцо или яичный меланж, специи, в фаршевую смесь предполагается вводить БАД или отдельные БАВ, разрешенные к применению в пищевой промышленности.

Фарш типа кулинарного применяют для соединения (формования) отдельных пластин рыбного филе в монолитные блоки, которые после замораживания распиливают на рыбные палочки. Количество добавляемого фарша составляет 10... 14 % массы блоков.

4. ГИДРОЛИЗАТЫ ИЗ РЫБЫ

Гидролизаты из рыбы — это продукция, полученная из тканей рыбы способом гидролиза.

Гидролизаты получают двумя основными способами: химическим, при котором в качестве гидролизующего реагента применяют кислоту или щелочь, и биохимическим, при котором сырье обрабатывают микрофлорой или протеолитическими ферментами. Каждый из этих способов позволяет частично или полностью перевести белок в легкоусвояемые живым организмом пептиды, аминокислоты или их соли.

В пищевой промышленности широко применяют гидролиз под воздействием микрофлоры (заквасочных или стартовых культур) для ферментирования колбас, созревания сыра, придания продуктам определенных вкуса и аромата, для изготовления различных кисломолочных продуктов.

В азиатских странах традиционный способ получения рыбных соусов заключается в автолизе сырья под действием присутствующих в мышцах и внутренностях рыбы протеолитических ферментов. Поскольку при получении автолизатов действуют две системы ферментов (мышечные и пищеварительные), то гидролиз белков происходит в довольно широком значении pH — от 3,2 до 7,8.

Гидролиз под действием собственных ферментов, содержащихся в рыбном сырье (автолиз), играет важную роль в созревании рыбы при посоле и мариновании, обеспечивая вкус и аромат готовой продукции.

Автолиз — процесс довольно длительный, трудно поддается контролю, поэтому для его ускорения в гидролизуемую массу дополнительно вводят протеолитические ферменты или проводят гидролиз сырья в контролируемых условиях только с помощью вносимых ферментных препаратов, т.е. получают ферментативные гидролизаты.

Ферменты — вещества белковой природы, которые благодаря своей способности специфически активировать другие вещества обладают каталитическими свойствами. В состав ферментов могут входить компоненты небелковой природы, оказывающие

определенное влияние на проявление каталитической активности. Молекулярная масса ферментов составляет 9... 1000 кДа.

Высокая каталитическая активность и специфичность действия ферментов определяются их структурой. Первичная структура молекулы ферментов, как и других белков, представляет собой поли- пептидные цепи, состоящие из остатков аминокислот, последовательность которых строго постоянная и кодируется структурным геном данного белка.

Вторичная структура — это пространственное расположение атомов главной цепи молекулы белка на отдельных ее участках. В возникновении элементов вторичной структуры ведущую роль играют водородные связи, образуемые пептидными группировками главной цепи белка.

Третичная структура — это пространственное распределение всех атомов белковой молекулы. Она образуется как ковалентными, так и нековалентными (ионными, водородными, вандерваальсовыми, гидрофобными) связями. В некоторых белках отдельные участки полипептидной цепи скреплены дисульфидными мостиками S—S, образующимися при окислении сульфгидрильных групп цистеина. Дисульфидные связи стабилизируют структуру, что особенно важно для ферментов с незначительной молекулярной массой.

Большинство белков с молекулярной массой не более 100 кДа состоят из одной полипептидной цепи, более крупные белки — из ассоциированных субъединиц с молекулярной массой от 40 до 50 кДа. Способ укладки субъединиц в молекулах называют четвертичной структурой белка, которая поддерживается нековалентными связями — водородными, ионными, гидрофобными.

Поверхность белковых молекул негладкая, имеет впадины, щели, что очень важно для функционирования ферментов. Сорбируясь в углублениях структуры молекулы фермента, субстрат частично изолируется от воды, что повышает эффективность фермент-субстратного взаимодействия.

Ферменты могут быть одно- и двухкомпонентными. В первом случае фермент представлен одной молекулой, состоящей только из белка или из белка и небелковой части, ковалентно связанной с белком, но не являющейся строго необходимой для проявления ферментативной активности. Некоторые ферменты в качестве небелкового компонента содержат ковалентно связанную углеводную часть, способствующую проявлению ферментативной активности, но и при удалении этой части ферментативная активность не утрачивается. В качестве элементов, существенных для проявления активности, однокомпонентные ферменты могут содержать ионы металлов (кальция, магния, цинка, марганца), прочно связанные с белком. Например, в молекуле бактериальной протеиназы атом цинка необходим для проявления активности, а кальций выполняет роль стабилизатора.

Двухкомпонентные ферменты кроме белка содержат так называемые коферменты, или кофакторы, в роли которых выступают соединения алифатического ряда, ароматические, гетероциклические, а также нуклеотиды и нуклеозиды. Сложные коферменты состоят из нескольких веществ. Прочность связывания коферментов с белковой частью неодинакова, но независимо от этого кофермент и белковая часть в ферментативных реакциях проявляют себя как единое целое.

Механизм ферментативной реакции независимо от природы фермента одинаков и заключается в образовании промежуточного соединения — фермент-субстратного комплекса, который затем диссоциирует с высвобождением фермента и продукта реакции:



где E — фермент; S — субстрат; ES — фермент-субстратный комплекс; p — продукты реакции.

Образование фермент-субстратного комплекса происходит в так называемом активном центре фермента, под которым понимают совокупность аминокислотных остатков, наиболее существенных для протекания катализа. В активном центре фермента выделяют зону связывания субстрата, ответственную за образование фермент-субстратного комплекса, и собственно каталитический центр.

В большинстве ферментативных реакций участвуют субстраты, молекулы которых достаточно малы по сравнению с молекулами самих ферментов, поэтому при образовании фермент-субстратного комплекса лишь незначительная часть пептидных связей и боковых цепей аминокислот фермента оказывается в непосредственном контакте с молекулой субстрата. Активный центр фермента образует те боковые цепи и пептидные связи, которые находятся в прямом физическом контакте с молекулой субстрата, а также и те боковые цепи или пептидные связи, которые, не вступая в прямой контакт с субстратом, тем не менее принимают непосредственное участие в каталитическом процессе. Функция остальной пептидной цепи фермента состоит в том, что она служит структурной основой, обеспечивающей такое взаимное расположение отдельных компонентов активного центра в пространстве, какое требуется для эффективного прохождения специфической каталитической реакции.

Важной задачей в технологии получения ферментативных белковых гидролизатов является выбор фермента, который обеспечивал бы эффективный распад белоксодержащих субстратов. Выбор ферментов, используемых для этих целей, определяется такими факторами, как активность по отношению к используемому сырью, оптимум температуры и pH.

По степени специфичности отдельные ферменты довольно сильно различаются между собой. Выделяют следующие виды специфичности: абсолютная специфичность — фермент катализирует превращения только одного субстрата; групповая специфичность — фермент действует на группу родственных субстратов, обладающих определенными структурными особенностями; специфичность по отношению к определенным типам реакций — такие ферменты обнаруживают наименьшую специфичность, они действуют независимо от того, какие группы присутствуют вблизи той связи, на которую направлено действие фермента; стереохимическая специфичность — фермент катализирует превращение только одной стереохимической формы субстрата.

Для характеристики активности фермента применяют следующие определения:

стандартная единица фермента — это такое количество фермента, которое катализирует превращение одного микромоля данного субстрата за одну минуту при заданных условиях. Стандартная единица фермента обозначается E или U ;

удельная активность — это число единиц E , отнесенное к одному миллиграмму белка, в ферментном препарате. По величине удельной активности можно судить о степени очистки фермента;

молекулярная активность — число молекул данного субстрата или эквивалентов затронутых групп, превращаемых за 1 мин одной молекулой фермента при оптимальной концентрации субстрата;

каталитическая активность — такая активность фермента, которая способна осуществлять реакцию со скоростью, равной 1 моль субстрата в 1 с в заданной системе измерения активности. Каталитическая активность фермента в системе СИ выражается в каталах (кат), чаще нанокаталах (нкат). Стандартная единица фермента $1 E = 16,67 \text{ нкат}$.

В технологии сохраняются некоторые более простые способы выражения активности ферментов, когда определяют скорость образования продуктов неполного расщепления субстрата, точно не идентифицируемых, например неосаждаемых трихлоруксусной кислотой (ТХУ) продуктов гидролиза белков.

Для получения белковых гидролизатов широко применяют ферментативные препараты различной степени очистки, выделенные из поджелудочной железы или тонкого кишечника сельскохозяйственных животных, а также дорогостоящие ферменты растительного происхождения — папаин, фицин, бромелин (бромелаин). Панкреатические ферменты, легко расщепляющие казеин, практически не способны гидролизовать белки соединительной ткани, а поскольку для получения гидролизатов чаще используют отходы разделки рыбы — плавники, кожу и другие с высоким содержанием соединительнотканых белков, то применение этих ферментов не позволяет достичь необходимой степени гидролиза.

По своей химической природе ферменты как белки сложной пространственной структуры подвержены действию различных факторов, поэтому их активность в значительной степени зависит от температуры, pH среды, присутствия ингибиторов и активаторов.

Для получения гидролизатов можно использовать ферменты внутренностей некоторых видов рыб — сардины, скумбрии, трески, пилорических придатков лососевых, гепатопанкреаса краба и креветки. Это сырье достаточно дешево, но использовать его можно только на предприятиях, расположенных в непосредственной близости от районов промысла. Негативным фактором использования пищеварительных органов рыб вместо выделенных из них ферментов является изменчивость их активности в зависимости от сезона добычи рыбы.

Чаще всего для гидролиза используют ферменты микробного происхождения благодаря их широкой специфичности и активности при pH от 4 до 11.

Ферменты микробного происхождения представлены как эндопептидазами, катализирующими расщепление пептидных связей, которые удалены от концевых остатков аминокислот в пептидной цепи, так и экзопептидазами, катализирующими расщепление тех пептидных связей (—CO—NH—) в молекулах белков, которые соединяют остатки аминокислот с главной пептидной цепью.

Из бактериальных протеиназ в разных отраслях пищевой промышленности используют ферменты, продуцируемые штаммом *Bacillus subtilis*. Ферментные препараты производят под различными коммерческими названиями: протосубтилин (ГЗх, ПОх и Г20х), проназа, нейтраз, протелин, алкалаза и др. Все они представляют собой активные эндопептидазы с оптимумом действия в нейтральной или слабощелочной среде. Например, протосубтилин активен при pH от 6 до 11, довольно широко специфичен, легко атакует пептидные связи у С-концевых аминокислот — лейцина, цистеина, глутаминовой кислоты и глутамина, но способен атаковать и другие связи в белках.

Промышленность выпускает препараты разной степени концентрирования и очистки. Обычно ферментные препараты имеют названия и индексы, несущие информацию о производителе фермента, основной активности и способе выделения препарата. Индексом Гх обозначается неочищенная культуральная жидкость, цифры показывают степень концентрирования фермента по отношению к культуральной жидкости. Активность препаратов с индексом ГЗх в единицах на грамм должна быть в 3 раза выше средней активности культуральной жидкости в единицах на миллиграмм. Препараты с индексом ГЗх содержат довольно значительное количество микрофлоры, что ограничивает сферу их применения; в основном это производство кормов.

Препараты с индексом ПОх получают из фильтрата культуральной жидкости путем осаждения органическими растворителями. Присутствие остаточной микрофлоры в препаратах незначительно, поэтому их можно применять в пищевой промышленности.

К наиболее очищенным относятся ферментные препараты с индексом Г20х. Их очищают способом ультрафильтрации, в процессе которой удаляются все низкомолекулярные вещества и клетки микроорганизмов — продуцентов фермента. Препараты Г20х применяют при производстве пищевых продуктов, лекарственных средств, кормов.

Широкая субстратная специфичность ферментных препаратов обычно связана с их недостаточной очисткой, присутствием в препарате не одного, а нескольких ферментов, способных гидролизовать различные связи в белке.

Ферментные препараты микробиологического синтеза растворимы в воде. По окончании ферментативной обработки субстрата растворимый препарат остается в реакционной среде и вторично не используется. Наряду с растворимыми производят так называемые иммобилизованные ферменты, которые по сравнению с растворимыми имеют ряд преимуществ — их можно использовать многократно, что особенно важно при проведении процессов промышленного биокатализа, например при получении аминокислот, антибиотиков, гормонов и т. д. Гидролитический процесс можно осуществлять непрерывно, пропуская растворы субстрата через реакторы с иммобилизованными ферментами.

В рыбной промышленности протеолитические ферменты животного, растительного и микробного происхождения применяют не только для получения рыбных гидролизатов, но и для ускорения созревания рыбы при посоле, обесшкуривания мелкой рыбы и кальмара, получения белковой массы, рыбных соусов и др.

Большое разнообразие действия протеиназ на белки обусловлено различной пространственной структурой субстрата (белка), от которой зависят конформационная подвижность и доступность отдельных пептидных связей действию ферментов.

Протеолиз — сложный, многоступенчатый процесс, приводящий к образованию большого количества промежуточных продуктов, которые, в свою очередь, могут подвергаться действию ферментов. При этом скорость гидролиза пептидных связей ферментом зависит от природы аминокислотных остатков, образующих эти связи. Даже в случае гидролиза одного вида белка одним ферментом расщепляется большое количество разных по реакционной способности связей. В зависимости от природы субстрата и фермента эти связи могут гидролизироваться одновременно, в той или иной последовательности, быстро или медленно. В различных условиях гидролиза одного и того же белка одним и тем же ферментом относительное содержание продуктов гидролиза может быть разным.

Одна из первых гипотез механизма протеолиза была предложена Тизелиусом и Эрикссоном-Квенселем еще в 1939 г. Авторы предположили, что гидролиз происходит по принципу «всё или ничего», т.е. часть молекул белка гидролизуются сразу до конечных продуктов, а остальные молекулы остаются неизменными. Таким образом, в среде присутствуют только конечные продукты гидролиза и нерасщепленные молекулы белка, а промежуточные продукты отсутствуют.

Однако дальнейшие исследования отечественных ученых В. В. Мосолова и М. П. Черникова показали присутствие в среде промежуточных продуктов гидролиза. В действительности происходит постепенное расщепление субстрата до промежуточных, а затем и до конечных продуктов гидролиза. При этом характер процесса зависит от соотношения скоростей отдельных стадий: если исходный белок расщепляется быстрее

промежуточных продуктов, то наблюдается постепенный гидролиз; если быстрее расщепляются промежуточные продукты, то их присутствие в среде можно вообще не обнаружить и процесс выглядит как «взрывной» сразу до конечных продуктов.

Существует еще два подхода к объяснению механизма протеолиза: частичный гидролиз и гидролиз с торможением. Сущность частичного гидролиза заключается в избирательном отщеплении протеолитическим ферментом от субстрата одного или нескольких пептидных фрагментов, и далее процесс идет постепенно.

Гидролиз с торможением заключается в том, что сначала протеолиз идет с высокой скоростью, а затем резко замедляется. Торможение реакции связано с конкурентным ингибированием фермента продуктами гидролиза белка.

По типу гидролиза с торможением протекает протеолиз различных белков под действием разных протеолитических ферментов. Считается, что протеолиз с образованием свободных аминокислот не идет до конца главным образом из-за тепловой инактивации ферментов, угнетения их активности продуктами распада белков, в частности аминокислотами, которые образуют комплексные соединения с активными группировками протеиназ. Период спада скорости протеолиза наблюдается при увеличении в гидролизате количества свободных аминокислот до 60...65 % содержания общего азота в гидролизуемом субстрате.

По данным, полученным при ферментативном гидролизе казеина, желатина, соевого изолята, пшеничного глютина и мышечной ткани акулы, скорость гидролиза начинает заметно снижаться уже через 30 мин и примерно через 2 ч становится стабильной; при этом степень гидролиза белка, определенная по содержанию свободных аминокислот, достигает примерно 18 %.

Анализ состава гидролизатов, полученных из каспийской кильки под действием протеиназ, показал, что содержание свободных аминокислот за первые 2...3 ч увеличивается в несколько раз, затем скорость образования аминокислот падает и происходит интенсивное накопление более низкомолекулярных соединений — продуктов распада аминокислот.

Существенными недостатками ферментативных гидролизатов, полученных из различного сырья, являются горький вкус (известно, что горьким вкусом обладают пептиды и пептоны с разными длиной цепи и гидрофобными свойствами), а также сравнительно медленное течение гидролиза и возможность попадания в гидролизат продуктов расщепления самих протеолитических ферментов и различных бактерий. Кроме того, к недостаткам всех нативных ферментов относится возможность их лишь однократного их использования в связи со сложностью отделения от образовавшихся продуктов гидролиза, поэтому определенный интерес представляет проведение гидролиза последовательно несколькими ферментами, иммобилизованными на различных носителях. Применение иммобилизованных ферментов позволяет достичь наиболее полного гидролиза белков. Например, для почти полного гидролиза белка до свободных аминокислот немецкому исследователю Беннету пришлось воспользоваться шестью различными ферментами, иммобилизованными на сефарозе: проназой, трипсином, протеазой, лейцинаминопептидазой, карбоксипептидазой и пролидазой. Однако даже в этих условиях исчерпывающего гидролиза всех пептидных связей, образованных пролином и другими аминокислотами, не происходило.

Изучение возможности применения ферментов для получения гидролизатов из рыбного сырья — сардины, тунца и рыб других видов — показало, что процесс гидролиза трудно контролировать. При этом следует учитывать, что гидролизу подвергается многокомпонентное сырье, содержащее различные по структуре белки. И в этом случае наиболее целесообразно использовать для гидролиза ферменты с широкой субстратной специфичностью.

Так, например, при получении ферментативного гидролизата из мышечной ткани акулы с применением алкалазы при различных температуре, продолжительности гидролиза и соотношении субстрат: фермент максимальная степень гидролиза, определенная по содержанию аминного азота в гидролизате, не превышала 18 %, при гидролизе мелкой рыбы протосубтилином — 41...90 %.

Преимущество ферментативного гидролиза заключается в том, что аминокислоты не разрушаются и не подвергаются рацемизации. Помимо улучшения вкусовых качеств различных продуктов ферментативный гидролиз позволяет получать вкусоароматические добавки, белковые концентраты с улучшенными функциональными свойствами из разных видов сырья, отдельные аминокислоты и биологически активные пептиды медицинского назначения, а также кормовые добавки, предназначенные для обогащения рационов сельскохозяйственных животных и птицы аминокислотами.

Щелочной гидролиз чаще всего применяют для депротеинизации белоксодержащего сырья, например при получении хитина, поскольку под воздействием щелочи происходит рацемизация аминокислот: L-аминокислоты превращаются в D-аминокислоты, которые организмом человека и животных не усваиваются. Кроме того, при щелочном гидролизе почти полностью разрушаются цистеин, цистин и аргинин, образуется лизиналин, который по некоторым данным, является канцерогеном. При гидролизе сырья, содержащего липиды, они омыляются, что придает конечному продукту неприятные запах и вкус.

По мнению некоторых исследователей, практически универсальным способом получения гидролизатов из различных видов сырья является кислотный гидролиз. Хотя в литературе описаны способы гидролиза сырья с применением угольной, уксусной, бромисто-водородной, фосфорной, муравьиной и серной кислот, практически реализуем только способ с применением соляной

или серной кислоты; причем по свойствам получаемого гидролизата преимущество явно принадлежит солянокислому гидролизу.

При этом существует мнение, что при солянокислом гидролизе и последующей нейтрализации бикарбонатом натрия или натрия гидроксидом до pH 4,8...6,0 аминокислоты находятся в усвояемой форме, а приятный вкус гидролизата в значительной степени обеспечивается натриевыми солями аминокислот, в частности глутаминатом натрия. Применение серной кислоты для гидролиза предполагает использование для нейтрализации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или NaOH . В том и в другом случае в результате нейтрализации образуются соединения (CaSO_4 или Na_2SO_4), обладающие горько-соленым вкусом, поэтому такие гидролизаты используют не в пищевых, а в кормовых целях. Это хорошо показано при сравнительном анализе солянокислых и сернокислых гидролизатов, получаемых из водорослевого сырья.

Важные критерии, определяющие процесс солянокислого гидролиза, — концентрация кислоты, температура, продолжительность и давление.

В опытах по изучению влияния различных условий (продолжительности гидролиза, концентрации HCl) на степень гидролиза белков из отходов от разделки креветки установлено, что максимальное содержание в гидролизате веществ, реагирующих с нингидрином, наблюдается через 12 ч при использовании для гидролиза 5 н. HCl .

Независимо от концентрации кислоты выход аминокислот через 12 ч гидролиза составлял 29...35 %, максимум наблюдался через 24 ч, а при увеличении продолжительности гидролиза до 48 ч содержание аминокислот в гидролизате снижалось до 15...20 %. По мнению некоторых авторов, снижение концентрации кислоты уменьшает степень разрушения аминокислот, что улучшает вкус гидролизата.

Оптимальным признано применение 15%-й HCl при соотношении субстрат: кислота 2:5.

Другой фактор — температура. Установлено, что при температуре ниже 100 °C гидролиз до полного расщепления белка происходит в течение 24 ч; при температуре 120 °C и выше аминокислоты разрушаются; при температуре около 100 °C аминокислоты в кислой среде остаются стабильными.

В промышленности довольно широко применяют способ кислотного гидролиза под давлением, что значительно сокращает продолжительность процесса, но давление не должно превышать определенного предела, так как при высоком давлении аминокислоты разрушаются. <

Преимущество применения соляной кислоты для гидролиза бел оксодержащего сырья заключается в том, что при нейтрализации гидролизатов натрия гидроксидом или бикарбонатом натрия образуется хлорид натрия, который при хранении гидролизатов оказывает консервирующее действие. Но в некоторых случаях, например для применения гидролизатов в медицинских целях, возникает необходимость понизить содержание соли. В связи с этим предложен способ снижения содержания NaCl в гидролизатах, заключающийся в том, что гидролизат после нейтрализации упаривают до образования азеотропной смеси компонентов гидролизата с кислотой, которая при этом частично удаляется и может быть использована повторно. В научной литературе описаны способы нейтрализации гидролизатов, а также удаления из них избытка соли путем ионного обмена.

Способ кислотного гидролиза более эффективен для достижения полного гидролиза белка, чем ферментативный, и исключает возможность бактериального загрязнения среды. К недостаткам кислотного гидролиза следует отнести практически полное разрушение триптофана и частичное — цистина и метионина.

Из литературных источников известно, что для получения белковых гидролизатов — имитаторов аромата различных пищевых продуктов — может быть применен последовательный гидролиз сырья сначала протеолитическими ферментами, затем кислотой.

Обработка соляной кислотой промежуточных продуктов ферментативного гидролиза белков позволяет разрушить полипептиды, образующиеся при ферментоллизе и обладающие горьким вкусом.

Основные сферы применения белковых гидролизатов, полученных из различного сырья, — ветеринарная, медицинская, пищевая, микробиологическая и косметическая промышленность.

Белковые гидролизаты, полученные из животного (гидролизин Л-103, Аминопептид-2 и др.) и растительного (ЦОЛИПК) сырья, широко применяют в ветеринарии. Многочисленные опыты, проведенные на животных, показали, что гидролизаты улучшают обмен веществ, и в первую очередь обмен белков, положительно влияют на гемопоэз, деятельность эндокринной системы, нормализуют энзиматическую активность, благоприятно сказываются на течении регенеративных процессов. Они также способствуют активному росту молодняка крупного рогатого скота и свиней, повышают качество меха норки, а при использовании гидролизатов в рецептурах стартовых кормов увеличивают выживаемость мальков осетровых рыб.

Установлено, что белковые гидролизаты обладают выраженными антиоксидантными свойствами, поэтому их можно применять в качестве патогенетических средств для парентерального белкового питания в ветеринарии и медицине. Белковые гидролизаты в продуктах для парентерального питания используют для улучшения питательной ценности продукта, уменьшения вязкости пищевой

При производстве изолята соевого белка обезжиренную соевую муку экстрагируют 10-кратным количеством щелочи при pH 7...9 и температуре 50...60 °C. Экстракт отделяют, изолированный белок осаждают при pH 4,5...4,6, осадок промывают кислотой и высушивают. Такой изолят (изоэлектрический белок) плохо растворяется в воде, поэтому его нейтрализуют раствором щелочи и высушивают, получая так называемые протеинаты. Для регулирования свойств белковых изолятов применяют частичный гидролиз протеолитическими ферментами, термообработку, мембранную технологию концентрирования и очистки белка. Выход изолятов достигает 85 % массы обезжиренной муки при содержании белка до 90 %.

В рыбной промышленности сырьем для получения изолятов и концентратов служат некоторые виды рыб, непригодные для традиционных способов переработки на пищевые цели, отходы от разделки, мелкие беспозвоночные, в частности криль. Наиболее крупные производители рыбных белковых изолятов (РБИ) и концентратов (РБК) — Япония, США, Норвегия, Польша и Германия.

Для производства РБК применяют чаще всего экстракционный способ, а также ферментативный и комбинированный способы.

При *экстракционном способе* измельченное сырье в сыром или вареном виде обрабатывают органическими растворителями при соответствующих температурах их кипения. Используют этиловый или изопропиловый спирт, этилендихлорид или другие растворители, многократно промывая сырье до остаточного содержания липидов в сухом РБК не более 0,75 %.

Полученный таким способом РБК плохо набухает в воде, не обладает эмульгирующей и пенообразующей способностью, и поэтому его можно применять только в качестве наполнителя.

Для получения гранулированного РБК, так называемого ма-ринбифа (Япония), используют различные виды рыб независимо от массовой доли жира в них, хотя технологические приемы при обработке сырья разной жирности несколько различаются.

При производстве маринбифа из рыбы с низким содержанием жира (трески, минтая и др.) рыбу филетируют, филе промывают водой и пропускают через мясокостный сепаратор. Фарш промывают водой, которую затем отделяют от фарша сепарированием или центрифугированием. Промытый фарш смешивают с бикарбонатом натрия (пищевой содой), который добавляют в количестве, обеспечивающем pH смеси 7,4...7,8. В смесь затем вводят 1...2 % поваренной соли, перемешивают до образования вязкой массы, которую экструдируют в охлажденный до 5...10 °C этиловый спирт при соотношении фарша и спирта 1 : 3. После 15-минутной обработки фарш отделяют от спирта и процесс повторяют, экструдируя фарш в виде кусочков размером 3x3x1 мм в охлажденный спирт. Экструдат отделяют от спирта и высушивают при 30...45 °C до массовой доли влаги в продукте 8... 10 %.

Для получения маринбифа из мелкого рыбного сырья с высоким содержанием жира рыбу режут на кусочки, которые пропускают через моечную машину. При мойке частично удаляются кожа, внутривисцеральная пленка, внутренности и жир. После пропускания через мясокостный сепаратор полученный фарш промывают в 0,4%-м растворе пищевой соды, обезвоживают и снова промывают водой. Далее, как и в случае использования тощего сырья, в фарш добавляют пищевую соду и соль, массу экструдируют в охлажденный спирт. После отделения от спирта массу дважды обрабатывают спиртом, нагретым до 70...75 °C, и сушат.

Выход маринбифа составляет примерно 10 % массы рыбного фарша, массовая доля жира в нем 0,15...0,30 %. Маринбиф хорошо впитывает воду, после трех-четырех часов выдерживания в пяти объемах холодной воды его масса увеличивается в 3 раза,

содержание влаги достигает 70...75 %. Регидратированным маринбифом можно заменять до 30 % фарша в рецептурах различных формованных изделий, например сосисок.

При *ферментативном способе* производства РБК применяют ферменты, которые, гидролизуя мышечные белки, повышают их растворимость, а также способствуют более полному и легкому отделению липидов. При этом способе используют собственные ферментативные системы рыб (например, при автопротеолизе), а также ферменты, получаемые из животных тканей у поджелудочной железы, желудочно-кишечного тракта животных и рыб, гепатопанкреаса краба и т. д., а также ферменты микробиологического синтеза и растительного происхождения.

В начале 70-х годов прошлого века была разработана технология белковой массы, которую можно отнести к белковым концентратам. Для ее получения в качестве сырья использовали мелкую рыбу, в частности свежую каспийскую кильку, которую после измельчения подвергали кратковременному автопротеолизу горячим или холодным способом.

Горячий способ ферментирования заключается в быстром прогревании фарша, смешанного с водой, до 70 °С и выдерживании массы при этой температуре 20...40 мин в зависимости от сезона добычи рыбы.

Холодный способ ферментирования состоит в выдерживании фарша, смешанного с консервантом (0,2 % сорбиновой кислоты или 5 % поваренной соли), при температуре 0...5 °С в течение времени, необходимого для достижения заданной глубины автопротеолиза, контролируемой по содержанию тирозина. По достижении концентрации тирозина в массе около 110 мг%, но не более, к фаршу добавляют 50 % холодной воды. После отделения костей массу отбеливают пероксидом водорода, добавляемого в количестве 0,3...0,4 %, при нагревании смеси до 100 °С. Белковую массу, осажденную при нагревании смеси, отделяют центрифугированием, тщательно промывают горячей водой для удаления небелковых азотистых веществ и жира и при необходимости сушат.

Автопротеолиз как способ получения белковой массы (белкового концентрата) непригоден для рыб с низкой активностью протеолитических ферментов — трески, хека, ставриды, поскольку скорость протеолиза этих рыб в 8... 10 раз ниже скорости автопротеолиза кильки, поэтому в случае использования такого сырья для получения РБК требуется применение коммерческих ферментных препаратов.

Для получения РБК целесообразно использовать мелкую рыбу, непригодную для традиционных способов переработки на пищевую продукцию из-за сложностей, связанных с разделкой.

При производстве РБК из мелкой рыбы с высоким содержанием жира рекомендуется применять *комбинированный (ферментативно-экстракционный) способ*. Рыбу измельчают, подвергают протеолизу, массу отделяют от костей, центрифугируют, осадок обесцвечивают пероксидом водорода, как в случае получения белковой массы, затем промывают водой, обрабатывают холодным этиловым спиртом, бензином и горячим спиртом. После высушивания РБК измельчают и для усиления функциональных свойств подвергают кратковременному щелочному гидролизу при 70 °С. В результате получают продукт, хорошо растворимый в воде и обладающий эмульгирующей способностью. Выход РБК в зависимости от вида сырья и способа получения составляет 15...18 %, массовая доля белка в нем — 60...70 %, липидов — 0,2...0,5 %. РБК можно использовать в качестве наполнителя при производстве фаршевых изделий, а концентраты, растворимые в воде и обладающие эмульгирующей способностью, — в качестве основы для производства заменителя коровьего молока.

В отличие от рыбных белковых концентратов изоляты рыбного белка не имеют вкуса и запаха, обладают хорошей эмульгирующей способностью, хорошо растворяются в воде. При их получении обычно выделяют миофибриллярные белки, так как они в большей степени проявляют структурообразующие свойства, чем белки саркоплазмы. Технология РБИ включает такие процессы, как растворение белка в среде с определенным рН, отделение от раствора плотного осадка, осаждение белка из раствора в виде творожистого остатка посредством изменения рН, температуры или другим способом, очистка белка.

Для получения РБИ измельченное сырье перемешивают с 0,1%-м раствором поваренной соли при соотношении 1: 4 в течение 10 мин, после чего удаляют водорастворимую фракцию, содержащую саркоплазматические белки, небелковые азотистые вещества и частично липиды. Миофибриллярную фракцию белков (плотный осадок после удаления водорастворимой фракции) повторно смешивают с 0,1 %-м раствором соли при соотношении 1: 2, а затем с водой при том же соотношении, что позволяет полностью удалить саркоплазматические белки. При использовании жирного сырья миофибриллярный белок обезжиривают органическим растворителем. Это крайне нежелательно, поскольку при обработке растворителями, особенно при повышенных температурах, белки в определенной степени теряют свои функциональные свойства, что ограничивает их область применения.

Сотрудниками ВНИРО для получения РБИ из рыбы и криля был применен другой способ, который включает щелочную экстракцию и последующее осаждение белка при значении рН, близком к изоэлектрической точке миофибриллярных белков. Для обезжиривания и дезодорирования использовали липолитический фермент липооризин — продуцент микроскопического гриба *Rhizopus oryzae*, способный гидролизовать жиры растительного и животного происхождения по типу панкреатической липазы.

Для усиления функциональных свойств, стабилизации при хранении РБИ модифицируют путем ферментативной или химической обработки. РБИ применяют для частичной замены яичного белка при производстве майонеза, суфле, взбитых продуктов, для улучшения реологических свойств пастообразных изделий, колбас, сосисок.

Способ получения модифицированного белка из минтая (ВНИРО) заключается в том, что мышечную ткань экстрагируют раствором щелочи, белок модифицируют путем обработки уксусным ангидридом и концентрируют ультрафильтрацией. Полученный концентрат используют в качестве основы для получения аналога осетровой зернистой икры.

5. ЭМУЛЬСИОННЫЕ И ПАСТООБРАЗНЫЕ ПРОДУКТЫ

Эмульсионные и пастообразные продукты — это продукты, приготовленные на основе дисперсных систем с включением в них пищевкусовых добавок.

Эмульсии — дисперсные системы, состоящие из двух несмешивающихся жидкостей, например масло в воде (эмульсия первого рода, или прямая) или вода в масле (эмульсия второго рода, или обратная). Прямые эмульсии представляют собой дисперсную систему, в которой неполярная или слабополярная дисперсная фаза находится в полярной дисперсионной среде (м/в); обратные эмульсии образованы полярной дисперсной фазой в неполярной дисперсионной среде (в/м). Эмульсии агрегативно неустойчивы из-за избытка свободной энергии на поверхности раздела фаз. Неустойчивость системы проявляется в самопроизвольном слиянии капелек дисперсной фазы — коалесценции, что приводит к разрушению эмульсии и разделению ее на два слоя.

Устойчивость эмульсии может придать только третий компонент — стабилизатор или эмульгатор. Роль эмульгатора в образовании устойчивой эмульсии заключается, во-первых, в том, что он адсорбируется на границе раздела фаз и снижает межфазовое поверхностное натяжение, т. е. выполняет роль поверхностно-активного вещества, а во-вторых, концентрируясь на поверхности капелек дисперсной фазы, эмульгатор образует механически прочный слой (пленку). Наличие такой защитной пленки на поверхности частиц дисперсной фазы препятствует их слиянию и предохраняет эмульсию от коалесценции. Самопроизвольное агрегатирование капелек может привести к полному разрушению эмульсии и разделению ее на два слоя, один из которых соответствует жидкости, образующей в эмульсии дисперсную фазу, а другой — жидкости, являющейся дисперсионной средой.

В зависимости от связей и контактов в дисперсных системах возникает три типа структур: первый — структуры с непосредственными точечными контактами частиц; второй — структуры с коагуляционными контактами (разделенными прослойкой жидкой дисперсионной среды); третий — конденсационные (кристаллизационные) структуры с истинными фазовыми контактами, образующимися после отвердения прослойки между частицами твердых фаз.

Эмульсионные продукты коагуляционной структуры представляют собой тонкодисперсные вязкие устойчивые системы. Как правило, эти системы обладают тиксотропией — способностью структур после их разрушения в результате какого-либо механического воздействия самопроизвольно восстанавливаться во времени. Структуры третьего типа разрушаются необратимо.

На агрегативную устойчивость эмульсий сильнее всего влияют природа и содержание в системе эмульгатора. Эмульгаторы можно условно разделить на две группы: 1) вещества, которые способствуют эмульгированию, образуют адсорбционные слои на границе раздела фаз, но не формируют структурные сетки, т. е. не обладают эффектом сгущения. При использовании таких веществ в пищевой технологии возникает необходимость введения в состав продукта специальных загустителей; 2) эмульгаторы — высокомолекулярные поверхностно-активные вещества, способные на верхней поверхности капелек жира образовывать коллоидные адсорбционные слои, а в непрерывной фазе формировать структурную сетку геля, поэтому такие вещества одновременно являются и загустителями. Однако высокомолекулярные соединения, образующие гели, но не являющиеся поверхностно-активными веществами, стабилизировать эмульсии не могут.

В качестве эмульгаторов используют белки, в том числе желатин, полисахариды, пектины, эфиры жирных кислот, лецитин и др. Помимо поверхностной активности эмульгаторы в пищевых эмульсиях должны обладать структурной вязкостью, т. е. выступать в роли загустителей, придавать эмульсиям желаемую консистенцию. Лучше всего это достигается при одновременном использовании эмульгаторов, или загустителей, разной химической природы, например белка и полисахарида.

Консистенцию, реологические свойства эмульсионных продуктов, их усвояемость регулируют путем подбора того или иного эмульгатора, а также применением соответствующих технологических режимов их приготовления, в частности подбором соотношения водной и жировой фаз, концентрации эмульгатора, pH среды, температуры и способа эмульгирования.

К эмульсиям относится ряд важнейших жиросодержащих продуктов питания, например молоко, сливки, сливочное масло, сметана, майонезы и соусы.

Технология майонезов и соусов на основе рыбных бульонов, получаемых из отходов от разделки рыбы, разработана в Дальрыб-втузе. При варке отходов в бульон переходят желатиноподобные вещества, липиды, макро- и микроэлементы.

Установлено, что поверхностная активность рыбных бульонов зависит от содержания в них сухих веществ: с увеличением содержания последних повышаются вязкость, плотность бульонов, а также стабильность эмульсий, полученных на их основе.

В качестве полисахаридов для получения майонезов и соусов на основе рыбных бульонов используют альгиновую кислоту и ее соли, входящие в состав морской капусты, или хитозан. Разработана технология пищевых эмульсий типа майонезов — «Особый», «Закусочный», «Нептун» и «Пикантный», основанная на совместном использовании структурообразователей белковой (желатиноподобные вещества рыбного бульона) и полисахаридной природы.

К эмульсионным продуктам относятся и икорные масла, технология которых разработана во ВНИРО. В состав этих продуктов входят растительное масло, икорный джус (отстой, образующийся при фасовании лососевой икры) или икра. Установлено, что содержание белка в эмульсии должно быть не менее 10 %.

Для получения устойчивых пищевых систем, состав и свойства которых отвечают вкусам потребителя, применяют структурообразователи — вещества, изменяющие консистенцию пищевых продуктов. Они способствуют гелеобразованию, при определенных условиях формируют трехмерную объемную сетку и проявляют адгезионные свойства по отношению к поверхности компонентов, входящих в состав продукта.

Хорошей структурообразующей и стабилизирующей способностью обладают нативные белки мышечной ткани рыб. Объясняется это в основном формированием структурно-механического барьера в межфазном слое эмульсий, образованием адсорбционного слоя на границе раздела двух фаз и ячеистой структурой геля. Положительное влияние на гелеобразование в эмульсиях, содержащих мышечную ткань рыбы, оказывает поваренная соль при массовой доле 1...6 %.

Измельченной мышечной ткани рыб свойственны уникальные по многофункциональности структурообразующие свойства, что позволяет использовать ее в качестве гелеобразующего, эмульгирующего и связующего компонента.

Консистенция и стабильность эмульсий зависят от количества мышечной ткани в среде: при содержании менее 10 % консистенция эмульсий жидкая, при концентрации более 15 % она становится пастообразной.

Пастообразные рыбные продукты издавна пользуются популярностью в Японии, где существует технология приготовления традиционного продукта камабоко. В нашей стране также есть опыт производства пастообразных продуктов, приготовленных на основе рыбного фарша. В состав таких продуктов помимо фарша входят жир, вкусовые и стабилизирующие добавки, консерванты. По консистенции пасты могут быть крупно- или тонкоизмельченными. В качестве жировой фазы в составе паст используют растительное или сливочное масло, а в качестве структурообразующего компонента — измельченную мышечную ткань различных видов рыб. Условно к пастообразным продуктам можно отнести рыбные паштеты.

С использованием измельченной мышечной ткани (рыбного фарша) готовят эмульсионные продукты типа суфле и мусса. Суфле содержит около 50 % рыбного фарша, соевый белок и 2,5...5,5 % многокомпонентной добавки «Реоло-30». Дисперсионной средой в этом случае служит мышечная ткань рыбы или сочетание рыбы и мяса беспозвоночных, а дисперсной фазой — газообразная среда, образующаяся при взбивании массы. Примеры таких продуктов: суфле из семги и атлантической сельди, семги с креветками, семги с сыром пармезан, семги с грецкими орехами и сливками, сельди с овощами.

В технологии приготовления рыбных муссов предусмотрено взбивание компонентов с последующей термообработкой массы.

В продукте содержится не менее 40 % фарша из мышечной ткани лососей, пикши или рыб других видов.

Технология эмульсионных продуктов типа майонезов, икорных и рыбных масел, паст, суфле и муссов позволяет не только расширить ассортимент деликатесной продукции с помощью различных рецептурных композиций, но и более рационально использовать сырье, например: отходы от икорного производства, рыбу с механическими повреждениями, коллагенсодержащие отходы от разделки рыбы и т. д.

6. АНАЛОГИ НАТУРАЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ

Аналоговые, или структурированные, продукты — это продукты, создаваемые на основе пищевого сырья искусственным путем с применением специальных технических средств и технологических приемов, по внешнему виду, консистенции, вкусу и пищевой ценности имитирующие традиционные продукты питания.

Разработка технологии аналоговой, или структурированной, продукции требует изучения закономерностей, определяющих фазовое состояние и молекулярные взаимодействия в многокомпонентных системах; процессов формирования структуры, разработки рецептур и показателей качества пищевых продуктов новых форм. Результатом должно стать получение, полноценных в пищевом отношении продуктов, т. е. отвечающих современным представлениям о рациональном питании и одновременно не уступающих традиционным пищевым продуктам по внешнему виду, консистенции и вкусу.

Сходство свойств натуральных продуктов и их аналогов, полученных искусственным путем, необязательно распространяется на химический состав, т. е. аналоги могут отличаться от натурального продукта по химическому составу и превосходить его по питательной ценности, поскольку состав аналога задается исходя из дифференцированных норм рационального питания с учетом сферы применения этого продукта, т. е. речь идет не только о конструировании продукта требуемого состава и с заданным комплексом свойств, аналогичного традиционному продукту, но и о создании продуктов совершенно новых форм.

Технология структурированной и аналоговой продукции позволяет рационально использовать нетрадиционное сырье для имитации многих деликатесных продуктов, таких как икра осетровых и лососевых рыб, мясо крабов, морского гребешка, креветок и др.

Идея получения аналоговой продукции впервые была воплощена в жизнь в США. В начале 50-х годов прошлого века в США был изготовлен структурированный продукт — аналог бифштекса на основе нетрадиционного сырья — белков сои.

При разработке общего физико-химического подхода к проблеме переработки белка в новые формы белковой пищи исходят из двух положений. Во-первых, пищевые продукты представляют собой многокомпонентные системы, в которых белки и полисахариды являются основными макромолекулярными компонентами пищевых систем, выполняющих в них структурные функции. Во-вторых, пищевые продукты в большинстве случаев являются твердыми телами и в то же время содержат свыше 50 % воды. Такое сочетание состава и свойств присуще гелям, т. е. с точки зрения физической химии большинство твердых пищевых продуктов можно рассматривать как гели белков и полисахаридов, поэтому при создании продуктов новых форм значительный интерес представляют такие аспекты, как гелеобразование белков, полисахаридов и их смесей, образование комплексов белков и анионных полисахаридов, ограниченная термодинамическая совместимость белков и полисахаридов, а также белков друг с другом.

Аналоговую продукцию можно получать тремя основными способами: на основе текстуратов волокнистой структуры, белковых волокон и на основе пастообразной массы, подвергнутой определенному способу формования.

Для получения текстуратов волокнистой структуры используют дисперсные системы: белок—полисахарид—вода или белок—белок—вода; при этом большое практическое значение имеет способность составляющих к комплекс- и гелеобразованию и обеспечению определенной вязкости системы, поскольку текстураты формируют путем продавливания (течения) таких систем через фильеры или бесфильрным способом. Смешивание растворов белков и анионных полисахаридов при pH среды выше изоэлектрической точки белка позволяет получать стабильные системы с высокой концентрацией белка, включая белки, плохо растворимые или нерастворимые в воде при pH ниже изоэлектрической точки. Это позволяет использовать белки с различными функциональными свойствами для получения текстуратов волокнистой структуры.

Кроме вязкости пригодность системы для формирования текстурата волокнистой структуры зависит от скорости ее течения и температуры. Применение разных по составу жидких двухфазных систем, способов генерации их течения и фиксации структуры обеспечивает получение текстуратов с разной степенью волокнистости. Для производства пищевого продукта такие текстураты пропитывают пищевкусовыми компонентами или используют в качестве наполнителя, например, в изделиях на основе мясного или рыбного фарша.

Белковые волокна получают способом мокрого или сухого прядения жидких двухфазных систем, аналогичных тем, которые используют для создания текстуратов волокнистой структуры или гелеобразного раствора белков в щелочной среде. Способ мокрого прядения, запатентованный в США еще в 1954 г., заключается в том, что раствор соевого белка при определенном давлении пропускают через фильеру экструдера в раствор, содержащий полимеризующий или денатурирующий компонент, который вызывает быструю коагуляцию белка. Образующиеся белковые волокна подвергают ориентационной вытяжке, отделяют от денатурирующего раствора и промывают водой. Для увеличения эластичности волокон к белковому раствору добавляют различные пластификаторы, например глицерин, полиакриловую кислоту и ее соли.

В качестве коагуляционных растворов используют кислоты — соляную, лимонную, уксусную — в сочетании с нейтральной солью, например поваренной. Кроме того, для коагуляции волокон можно применять этиловый или изопропиловый спирт. По эластичности, толщине и прочности волокна должны максимально имитировать мышечные волокна рыбы, поэтому для экструзии используют фильеры с максимально малым диаметром отверстий — до 0,01 мм. Для уменьшения диаметра сформованных волокон применяют ориентационную вытяжку, позволяющую увеличивать длину волокон на 50...400 % первоначальной. При наличии в фильере экструдера большого числа отверстий получают достаточно плотно уложенные пучки или жгуты волокон. После нарезания пучков или жгутов на отрезки необходимой длины их используют в качестве основы для изготовления структурированного продукта.

Способ мокрого прядения белковых волокон довольно сложен, отличается многостадийностью, требует контроля множества параметров. Существует несколько модификаций этого способа, направленных на его упрощение. Одной из модификаций является способ гидродинамического прядения, состоящий в том, что раствор белка пропускают через фильеру с множеством отверстий в трубу, по которой в том же направлении, что и раствор белка, подается коагулирующая жидкость. Это позволяет

одновременно формировать и растягивать волокна и сокращает продолжительность технологического процесса.

Разработан способ сухого прядения белковых волокон, заключающийся в том, что волокна формируют путем экструзии белкового раствора в атмосферу газообразного хлорида водорода, которым заполнена вертикальная шахта высотой около 6 м. При экструзии происходит одновременная коагуляция белка и ориентационная вытяжка волокон.

Существуют и другие модификации способов прядения волокон. Наиболее приемлемым, по-видимому, можно считать способ, позволяющий формировать не волокна, а белковую пленку или пласт, которые растягивают при 50...100 °С, увеличивая длину в 2...6 раз. В результате пленка «фибриллизуется», т. е. расщепляется на волокна, образуя нетканый материал.

Технология получения структурированных продуктов, имитирующих мышечную ткань животных или рыбы, на основе белковых волокон относительно проста. Она сводится к смешиванию волокон со связующей массой или пропитыванию их связующей массой, формированию этой массы любым доступным способом и термообработке сформованного продукта. В рецептуру такого продукта входят до 30 % белковых волокон, различные вкусовые добавки, а в качестве связующей массы — животные или растительные белки, способные денатурировать при нагревании. На основе белковых волокон можно изготавливать широкий ассортимент аналоговой продукции. В настоящее время освоено промышленное производство многочисленных аналогов мясных и молочных продуктов на основе белков сои.

В отличие от соевых и других растительных белков рыбные белки менее термоустойчивы, подвержены денатурации уже при температуре около 35 °С, обладают иными функциональными свойствами, чем белки сои. Кроме того, как уже отмечалось, получение рыбных белковых концентратов и изолятов сопряжено с необходимостью обезжиривания сырья, поэтому промышленное производство и использование рыбных белковых волокон до настоящего времени не освоены, хотя исследования, проведенные в этом направлении во ВНИРО на волокнах, приготовленных из белков антарктического криля, показали возможность их применения для получения аналогов мяса сельскохозяйственных животных, мышечной ткани осетровых и лососевых рыб.

В 80—90-х годах прошлого века для приготовления структурированной продукции был предложен способ термопластической экструзии, или экструзионной варки. Способ заключается в основном в следующем. Рыбный фарш (промытый или непромытый) и другие компоненты гомогенизируют до однородной массы с содержанием влаги 15...30 %, которую подают в экструдер, состоящий из нескольких секций с разной степенью обогрева. По мере прохождения через экструдер температура массы постепенно достигает 120...180 °С и выше, одновременно повышается давление. При выдавливании экструдата происходит резкий перепад температуры и давления, который приводит к мгновенному перегреву водяного пара и быстрому расширению вязкоупругой нити, образуется «взорванный продукт».

Для создания волокнистой структуры продукта, получаемого способом термопластической экструзии, экструдат выдавливают в условиях, исключающих возможность взрывного испарения воды. При перемещении формируемой массы влага не перегревается, не выпаривается, а образующийся пар постепенно охлаждается, конденсируется в формируемой массе и располагается в виде капилляров в продольном направлении, создавая слоистую структуру. Экструдат поступает на транспортер, движущийся со скоростью, превышающей скорость экструзии. В результате формируемая масса растягивается, что позволяет сделать ее более волокнистой. Таким

способом можно было получать аналоги мяса, используя в качестве основного компонента фарш из рыбы с темной мышечной тканью, например ставриды. Хотя продукты, производимые методом термопластической экструзии, более грубо имитируют структуру натурального мяса, чем структурированные аналоги, приготовленные на основе пряденых волокон, они в 3...8 раз дешевле и поэтому могут получить более широкое распространение. Требования к сырью здесь менее строгие, чем при других способах экструзии: можно использовать как фарш типа сурими, так и непромытые фарши; фарш с низкой степенью формуемости, например из отнерестившейся кеты; предусмотрена возможность применения многокомпонентных смесей, в состав которых входят мука, водоросли, красители, ароматизаторы и другие компоненты.

Интересное направление в использовании рыбного сырья для изготовления новых видов продукции — реструктурирование. Способ сводится к тому, что пастообразную массу, приготовленную из рыбной мышечной ткани, смешивают с прядеными волокнами, затем смесь формуют. Особенность получаемого продукта заключается в отсутствии в нем наполнителей и связующих компонентов. Таким способом, например, получают реструктурированный продукт в виде крупных креветок на основе пастообразной массы из мяса мелких креветок.

Способ, сходный с реструктурированием, был использован сотрудниками ВНИРО для получения аналога филе лососевых рыб. Для его изготовления использовали смесь, состоящую из фарша криля и хека разной степени измельчения. Для создания необходимой монолитной структуры, имитирующей мышечную ткань лососевых рыб, применяли криоструктурирование. Это довольно известный прием, заключающийся в выдерживании сформованного экструзией блока продукта при низкой температуре. В результате замораживания, кристаллизации воды, ионного и гидрофобного взаимодействия между отдельными компонентами формируется вторичная структура продукта.

Применение фарша для получения новых видов пищевых продуктов, в том числе и аналогов натуральных, безусловно, более целесообразно и оправданно: требует меньших затрат, чем использование пряденых волокон.

Наибольшее распространение в мировой практике получила аналоговая продукция типа сложноформованной, для производства которой используют только промытый рыбный фарш типа сурими. Основой широкого использования фарша сурими для изготовления структурированной продукции является его способность к гелеобразованию. Как отмечалось выше, сурими представляет собой высококонцентрированный миофибриллярный белок, состоящий в основном из актомиозина. При внесении в сурими поваренной соли в количестве 2...3 % белок растворяется с образованием золя, который обладает адгезивными свойствами и способностью к образованию геля. Поскольку соль снижает термостойкость белков, золь начинает образовываться при относительно низких положительных температурах, но для обеспечения хорошей гелеобразующей способности максимальная температура, допустимая при перемешивании фарша с солью, не должна превышать 10 °С.

Структура геля и его реологические свойства в значительной степени зависят от параметров термической обработки и вида внесенных добавок. Поскольку оптимальным для гелеобразования считается pH 6...7, необходимо, чтобы внесенные добавки не снижали и не повышали указанных значений.

При производстве из сурими аналоговой продукции применяют различные добавки, предназначенные для создания соответствующей структуры и придания ей вкусоароматических свойств. Основные добавки, обеспечивающие структуру продукта, — крахмал и яичный белок. Введение крахмала в оптимальной концент-

рации 5 % массы сурими повышает упругость образующегося геля, но снижает его эластичность и прочность. Внесение яичного белка в некоторой степени ухудшает способность сурими к гелеобразованию, поскольку содержащиеся в сыром яичном белке водорастворимые белки препятствуют образованию межмолекулярных связей. При термообработке функциональные свойства яичного белка изменяются, что отражается и на реологических свойствах получаемого геля, который приобретает более жесткую, но менее «резинистую» структуру, чем при внесении крахмала. При этом следует отметить, что структура геля в значительной мере зависит от вида крахмала. Например, при введении нативного картофельного крахмала образующийся гель имеет прочную, достаточно жесткую консистенцию; при добавлении модифицированного крахмала — мягкую, эластичную.

Из аналоговой продукции российскому потребителю наиболее известны крабовые палочки. Принципиальная схема получения крабовых палочек заключается в следующем. Свежеприготовлен- 94

ный или частично размороженный и нарезанный на кусочки промытый стабилизированный фарш смешивают с солью и крахмалом в куттере. Для более полной экстракции белка соль добавляют в несколько приемов, затем в фарш вводят согласно рецептуре вкусоароматические вещества и ледяную воду.

Процесс формования крабовых палочек основан на термопластической экструзии. Приготовленную пасту экструдировать в виде пласта на ленту транспортера. Пласт подвергают термической обработке в три этапа: прогревание горячим воздухом при 64...68 °С, нагрев в паровой камере и повторный нагрев при 66...70 °С горячим воздухом. Затем пласт разрезают на полосы шириной 1,3... 1,7 мм и закручивают в виде рулона диаметром 0,6...2,5 см. Рулон покрывают пленкой с красителем, на внутреннюю сторону которой нанесен слой рыбной пасты, выполняющей роль связующего компонента. Затем рулон, завернутый в пленку, разрезают на куски желаемой длины, еще раз проваривают паром, охлаждают и упаковывают.

В качестве связующего компонента вместо рыбной пасты могут быть использованы молочный казеин, яичный белок, альгинаты и др.

Аналогичным образом готовят и другие структурированные изделия. Вводя в рыбную пасту различные добавки, обеспечивающие соответствующие вкус и аромат, можно имитировать деликатесные продукты. Например, в Японии при производстве аналога мяса морского гребешка к фаршу добавляют мясо криля или креветки, массу перемешивают и формуют в виде полосы. После термообработки и осадки полосу разрезают на волокна. Волокна, ориентированные параллельно одно другому, собирают в пучки, укладывают в специальные разъемные формы и подпрессовывают. Форму нагревают, сформованные волокна разрезают по центру и получают продукт — аналог мяса морского гребешка.

Волокна могут быть получены путем резки замороженного геля. Например, при изготовлении аналога мяса креветки сначала готовят пасту, смешивая фарш сурими с солью, крахмалом, глутаматом натрия, глицином, аланином, сладким саке и креветочным экстрактом. Часть пасты после желирования замораживают, при минус 30 °С, затем нарезают на волокна и смешивают с сырой пастой в соотношении 1:1. Смесь формуют в виде шеек креветок и отваривают на пару.

Фарш сурими, направляемый на производство структурированной продукции, как правило, не имеет запаха и вкуса, поэтому для получения высококачественной продукции большое значение имеют вещества, придающие ей соответствующие вкус и аромат. Наиболее сложная проблема — подбор ароматобразующих добавок. Для ароматизации аналоговой продукции применяют натуральные и искусственные добавки. Натуральными ароматизаторами чаще всего служат бульоны или экстракты

из сырья — рыбы, беспозвоночных, а также белковые гидролизаты. В производстве крабовых палочек довольно часто в качестве ароматобразующей добавки используют концентрированный бульон, полученный при варке крабов. В нем содержатся жир, минеральные вещества, углеводы, экстрактивные азотистые вещества. Добавка имеет вкус и запах, присущие мясу краба.

Искусственные ароматизаторы, применяемые в производстве аналоговой продукции, представляют собой смеси различных синтетических или натуральных компонентов: аминокислот, аминов, органических кислот, подсластителей и др. В состав таких смесей входят интенсификаторы вкуса, в том числе глутамат натрия, 5-моонуклеотиды и другие вещества. Нуклеотиды — инозинат и гуанилат натрия — применяют для усиления эффекта глутамата.

Рассмотрим несколько другой аспект изготовления структурированной продукции, в частности аналогов рыбной икры — осетровой и лососевой. Способ основан на явлении ограниченной термодинамической совместимости белков и полисахаридов, возможности формирования в водной среде капель растворов белка, полисахаридов или их смесей. Форма гранул задается условиями сдвига, а перевод капель формуемого раствора в гелеобразное состояние осуществляется путем термо-, ионо- или лиотропного образования. Это так называемый способ экструзионного капсулирования.

Способ получения аналога зернистой икры осетровых рыб освоен промышленностью. Продукт выпускается с 1978 г. под торговым названием «Икра белковая зернистая». По способу, предложенному акад. А. Н. Несмеяновым, в качестве исходных компонентов для приготовления икры используют казеинат натрия и желатин. Из этих компонентов готовят раствор, который при 60 °С должен иметь относительную вязкость 0,12...0,22 Па • с. Белковый раствор экструдировывают под давлением в охлажденное растительное масло. Образующиеся гранулы отмывают от масла и последовательно обрабатывают раствором дубильных веществ (танином или отваром чайного листа), раствором хлорида железа, затем подвергают посолу и кулинарной обработке. При взаимодействии танина и хлорида железа гранулы приобретают черный цвет разной интенсивности, близкий к окраске натуральной осетровой икры. После посола для придания икре необходимых вкуса и аромата, повышения питательной ценности и устойчивости при хранении зерна обрабатывают белково-масляной эмульсией, состоящей из рыбьего жира, молока сельдевых и лососевых рыб, глутамата натрия, аскорбиновой и сорбиновой кислот.

Была исследована возможность использования в качестве белкового компонента вместо казеината натрия ферментативного гидролизата из каспийской кильки, а затем — модифицированного белка, изолированного из мышечной ткани минтая. При использовании модифицированного белка взамен казеина режимы получения аналога осетровой икры не требуют изменений.

Способ экструзионного капсулирования можно применять и для получения аналога лососевой икры. Технология аналога лососевой икры, разработанная сотрудниками ВНИРО, заключается в том, что процесс формирования осуществляется в устройстве «труба в трубе». По внутренней трубе подается белково-масляная эмульсия — «начинка» формуемых гранул, по внешней — раствор, формирующий оболочку, в качестве которой используют горячий раствор студнеобразователя, например агароида. Сформованные гранулы промывают водой и подвергают кулинарной обработке.

Контрольные вопросы и задания

1. Каковы основные тенденции создания новых видов пищевой продукции из водных биоресурсов? 2. Перечислите основные требования к сырью, предназначенному для получения фарша. 3. Каково влияние промывки на качество рыбного

фарша? 4. Какие добавки применяют для стабилизации качества рыбного фарша при замораживании и хранении? 5. Что представляет собой фарш сурими? 6. Почему рыбные фарши подходят в качестве основы формованных изделий? 7. Какими показателями характеризуются ферменты, применяемые для переработки рыбного сырья? 8. Опишите способы получения гидролизатов из рыбного сырья, перечислите основные направления применения гидролизатов. 9. Какие способы получения белковых концентратов и изолятов из рыбного сырья вы знаете? 10. Приведите характеристику эмульсионных и пастообразных продуктов из водных биоресурсов. 11. Что такое аналоги натуральных продуктов? 12. Какое значение имеют рыбные белки в технологии аналоговой продукции? 13. Укажите способы получения аналоговой продукции.

ЛЕКЦИЯ: БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ДОБАВКИ ИЗ ВОДНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИХ РЕСУРСОВ

ВОПРОСЫ

- 1. БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ДОБАВКИ**
- 2. РОЛЬ БАВ И БАД В ПИТАНИИ ЧЕЛОВЕКА**
- 3. ОСНОВНЫЕ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ БАВ И БАД**
- 4. ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПОЛУЧЕНИЯ БАВ И БАД ИЗ БЕСПОЗВОНОЧНЫХ**

Последние годы характеризуются, с одной стороны, заметным истощением естественных ресурсов Мирового океана и спадом объема вылова традиционных гидробионтов, с другой — освоением новых, ранее не используемых объектов промысла. Определенные коррективы в качественный и количественный состав добываемых водных биоресурсов вносят аква- и марикультура. Все это требует новых подходов к комплексному использованию сырья, которое по тем или иным причинам используется на пищевые и кормовые цели далеко не в полном объеме или не используется вообще.

Особенно остро стоит вопрос целенаправленного рационального использования отходов от разделки сырья, и в первую очередь отходов от разделки беспозвоночных, которые, как не представляющие коммерческого интереса, обычно просто выбрасывают, что создает дополнительную нагрузку на экосферу. В виде отходов от разделки, по данным ФАО, ежегодно теряется около 30 млн т общего мирового вылова.

Одно из направлений рационального использования отходов от разделки водных биоресурсов, а также сырья, непригодного для переработки на пищевые цели, — выделение из них БАВ и получение БАД.

Основанием для такого подхода к использованию водных биоресурсов Мирового океана является уникальный химический состав водных биоресурсов и отходов от их разделки, а также значительный объем научных данных о технологических решениях получения и основных направлениях применения БАВ и БАД.

В рыбе и нерыбных объектах промысла содержится много БАВ. Это витамины, жиры, богатые ПНЖК, макро- и микроэлементы, хитин, глюкозамин, каротиноиды, ферменты, а также таурин, карнозин, дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК) и РНК.

Рыба. Жир рыб является практически единственным источником незаменимых ПНЖК, относящихся к омега-3 семейству, — эйкозапентаеновой и докозагексаеновой, которые используют в диетотерапии и лечении сердечно-сосудистых заболеваний. В мышечной ткани рыб в незначительных количествах содержатся жир- и водорастворимые витамины. Из водорастворимых обнаружены витамины группы В, РР, С, из жирорастворимых — А, D и Е.

Рыба богата калием, кальцием, фосфором. Особенно большое физиологическое значение имеют содержащиеся в рыбе в малых количествах такие элементы, как железо, медь, йод, бром, фтор и др.

Наибольший интерес с точки зрения получения БАВ представляют отходы от разделки рыбы, которые традиционно используют для производства кормовой рыбной муки. Например, печень некоторых видов рыб, в основном тресковых, является уникальным сырьем для получения рыбьего жира и концентратов витаминов А и D. В жире печени рыбы, помимо незаменимых ПНЖК — эйкозапентаеновой и докозагексаеновой, содержатся и другие жирные кислоты, которые не обнаружены в растительных маслах и жирах наземных животных.

Потенциальным сырьем для получения рыбьего жира могут служить миктофиды — мелкие мезопелагические рыбы, жир которых характеризуется высоким (до 23...30 %) содержанием ПНЖК и отсутствием таких фракций липидов, как воск, которые снижают его пищевую ценность.

Рыбий жир служит основой для получения БАД и лечебно-профилактических препаратов. Сотрудниками ВНИРО разработаны БАД «Кодвитаген» из тресковых рыб, «Гидробион» из мелких рыб средней и высокой жирности, «Биофишен» из ветеринарного жира, полученного при производстве кормовой рыбной муки, а также концентрат этиловых эфиров ПНЖК, содержащий до 60 % эйкозапентаеновой и докозагексаеновой жирных кислот, а также концентрат омега-3 с содержанием этих кислот до 75 %.

Для получения концентрата ПНЖК, содержащего более 65 % жирных кислот C_{20} и C_{22} , используют печень черноморского катрана. Способ выделения ПНЖК основан на многократной экстракции липидов смесью хлороформ : метанол (2 : 1) с последующей очисткой, подкислением, омылением спиртовым раствором КОН, экстракцией ПНЖК и образованием их комплексов с мочевиной. Препарат рекомендуется использовать в лечебном питании в качестве средства для профилактики сердечно-сосудистых заболеваний.

Интересным направлением использования липидов, выделенных из печени рыб, является получение препаратов для наружного применения при лечении ран, ожогов, язв и других поражений кожи, причем с этой целью можно использовать те виды рыб, которые не представляют промыслового значения. Известен способ получения и применения препарата на основе печеночного жира, выделенного из рыб родов *Siganus*, *Chimaera*, *Hydrolagus*, который содержит фосфолипиды или их производные, способствующие миграции лейкоцитов в кровеносных сосудах кожи человека. Экстракт липидов вводят в состав гидрогелей или распределяют на пористой тканевой основе.

Из внутренних органов рыб для получения комплекса ферментов используют пилорические придатки, а также желудок и кишечник. Для получения активных и стабильных ферментных препаратов целесообразно использовать внутренности горбуши, ставриды, скумбрии, иваси и сельди. Эти препараты можно применять для ускорения созревания рыбы при посоле, а также в качестве компонента питательных сред.

Перспективным источником сырья для получения ферментных препаратов являются промывные воды, образующиеся в процессе производства промытых фаршей типа сурими. Для выделения и очистки протеолитических ферментов из промыльных вод используют метод афинной хроматографии. Из мышечной ткани минтая выделен ингибитор трипсина с молекулярной массой 72 кДа. Препарат стабилен при pH 4...9, полностью инактивируется при 60 °C в течение 5 мин, и его можно применять в качестве ингибитора ферментов для быстро созревающих рыб, особенно непотрошенных.

Молоки рыб — уникальный природный источник биологически активных веществ. Масса молок в период промысла составляет в среднем 3...4 % массы целой рыбы, у лососевых и сельдевых рыб она может достигать 8...12 %, у осетровых — 12...15 %.

В молоках содержится 12... 18 % азотистых веществ, которые представлены в основном нуклеопротеидами, состоящими из нуклеиновых кислот и простейших белков — протаминов и гистонов. Протамины — это низкомолекулярные белки (молекулярная масса 4...8 кДа) с ярко выраженными основными свойствами. Наиболее изучены протамины, выделенные из молок лосося (сальмин), сельди (клуеин), осетра (стурин), скумбрии (скумбрии), карпа (ципринин), окуня (персин) и тунца (тиннин).

Ярко выраженные основные свойства протаминов объясняются высоким содержанием аргинина, количество которого может достигать 70 % суммы аминокислот. В незрелых гонадах протаминов практически нет, но зато присутствуют гистоны, которые также обладают щелочными свойствами, но менее выраженными, чем у протаминов. Молекулярная масса гистонов выше, чем у протаминов, и по аминокислотному составу они ближе к истинному белку.

Протамины, выделенные из молок осетра и лосося, используют в медицине в качестве антигепаринового средства и пролонгатора действия инсулина.

Молоки лососевых, осетровых, сельдевых и других видов рыб являются сырьем для получения протаминсульфатов, которые можно использовать в качестве антимикробных препаратов для консервирования пищевых продуктов. Такая возможность была доказана в опытах по замене борных препаратов протаминами при консервировании икры осетровых рыб. Показано, что протаминсульфат, полученный из молок балтийской сельди, замедляет рост и развитие микрофлоры (*B. subtilis*, *B. cereus*) при концентрации 0,1...0,001 % к среде, а при содержании 0,006...0,01 % микрофлора погибает полностью в течение 2...3 сут. Аналогичные результаты были получены при использовании протаминов, выделенных из молок сельди и лососевых рыб. Антимикробная активность протаминсульфатов обусловлена, вероятно, высоким содержанием в них аргинина.

Молоки рыб могут быть использованы также в качестве сырья для получения препаратов ДНК и РНК. Чаще всего для получения ДНК и РНК берут молоки осетровых и лососевых рыб. Из молок осетровых рыб получают биологически активный препарат Деринат. Эта высокоочищенная натриевая соль нативной ДНК нормализует иммунный статус, является универсальным метаболическим модулятором, обладающим неспецифическим стимулирующим действием на все органы и ткани, а также мощным стимулятором клеточной регенерации и стабилизации гемопоэза. Препарат разрешен к применению Министерством социального развития и здравоохранения Российской Федерации.

Высокомолекулярная ДНК — вещество дорогое. Его производят в России и за рубежом в небольших количествах, что связано с трудностями получения. Более простой способ позволяет получать низкомолекулярную ДНК. Он разработан в ТИНРО-Центре и НПО «Биолар» и основан на экстракции исходного сырья молок лососевых рыб водным раствором NaCl с последующим осаждением ДНК этиловым спиртом.

Содержание нуклеиновых кислот с молекулярной массой 270...500кДа в препарате составляет 70...80 %, белка — 7,8 %, липидов — 2,1 %, воды — 10,7 % и прочих компонентов — 0,4 %. Низкомолекулярную ДНК, а также ее модификации — ДНК-С, ДНКaВИТ рекомендуют применять для профилактики различных заболеваний, а также для повышения иммунного статуса и физической работоспособности.

Одно из направлений использования молок — получение интенсификаторов вкуса — 5'-моонуклеотидов из молок лососевых рыб на основе иммобилизованных ферментов. По своим технологическим свойствам 5-моонуклеотиды устойчивы к воздействию высоких и низких температур, ионизирующего излучения, кислот и щелочей, что позволяет использовать их в пищевой промышленности вместо глутамата натрия. К сожалению, промышленная технология их получения не разработана.

Из молок лососевых рыб выделяют гиалуронидазу; специфическим субстратом для действия этого фермента является гиалуроновая кислота, которая служит «цементирующим» веществом межклеточной соединительной ткани. Фермент вызывает распад гиалуроновой кислоты, что увеличивает проницаемость тканей и облегчает движение жидкости в межтканевом пространстве. Известно, что

гиалуронидаза является основным компонентом такого медицинского препарата, как лидаза.

Сердце некоторых видов рыб представляет собой потенциальное сырье для получения как цитохрома С, так и комплекса цитохромов, обладающего ферментативной активностью. Цитохромы — сложные железосодержащие белки, осуществляющие в живых клетках ступенчатый перенос электронов от окисляемых веществ к молекулярному кислороду с образованием АТФ. Цитохром С — щелочной белок с небольшой молекулярной массой (11,8 кДа), отвечающий в живом организме за митохондриальное дыхание. Содержание его в тканях достаточно высоко, причем он легко извлекается водой. К каждой белковой молекуле цитохрома С присоединена одна молекула протопорфирина, т. е. по своей химической природе он является гемопротеидом.

Для медицинских целей цитохром С получают из сердца крупного рогатого скота, свиней и лососевых рыб. Введение препарата в организм ускоряет окислительные процессы. Применяют цитохром С при лечении различных заболеваний, в частности при сердечно-сосудистой недостаточности, инфаркте миокарда, вирусном гепатите.

Значительный интерес представляет возможность использования рыбного сырья в качестве источника гиалуроновой кислоты, хондроитинсульфата и гепариноподобного кислого полисахарида. Эти сложные по химической природе полисахариды могут быть применены в качестве средств, обеспечивающих нормальное функционирование опорно-двигательного аппарата человека.

Гиалуроновая кислота играет важную роль в образовании хрящевой ткани, участвует в репаративных процессах, входит в состав синовиальной жидкости. Кроме того, она защищает слизистую гастродуоденального тракта от повреждающего действия его секретов. Наиболее высоким содержанием гиалуроновой кислоты отличаются глаза, хребты и шкуры некоторых видов рыб.

Источником сложных углеводов специфического действия является хрящевая ткань отдельных видов акул, содержащая необычные по составу и свойствам компоненты. Последние служат ингибиторами ферментов, отвечающих за обменные процессы в соединительной ткани. Хрящевая ткань акул представляет собой бессосудистую соединительную ткань, в состав которой входят гликозаминогликаны — хондроитинсульфаты, дерматансульфаты, гиалуроновая кислота, образующие вместе с коллагеном второго типа сложный протеогликановый комплекс с высокой биологической активностью. Гликозаминогликаны являются предшественниками макромолекул суставного хряща, введение их в организм оказывает стимулирующее действие на регенерацию хрящевой ткани человека. Они обладают способностью накапливаться в очаге воспаления.

Исследования *in vivo* показали, что хондроитинсульфат оказывает противовоспалительное действие, стимулирует синтез гиалуроновой кислоты и протеогликанов, ингибирует протеолитические ферменты. Как компонент лекарственных средств хондроитинсульфаты стимулируют пролиферацию эндотелия роговицы глаза, репарацию кожи, эффективны при профилактике циститоподобных симптомов и при лечении старческого слабоумия. В клинических испытаниях установлено положительное влияние хондроитинсульфата на снижение болевого синдрома и функциональное состояние суставов.

Из хрящевой ткани акул, скатов, осетровых и других видов рыб ферментативно-кислотным гидролизом получают общеукрепляющий профилактический продукт. Гидролизат содержит гексозамины, хондроитинсульфаты, растворимый коллаген, макро- и микроэлементы.

Кожа, кости, плавники рыб могут быть потенциальными источниками коллагена первого типа, по своим свойствам аналогичного коллагену из сырья позвоночных наземных животных. Содержание коллагена в коже рыб варьирует от 49,8 до 51,4 %, в костях — от 40,1 до 53,6 %, в плавниках — от 5,2 до 36,4 % на сухое вещество.

Морские беспозвоночные. Для получения пищевой, кормовой, технической и медицинской продукции используют более 800 видов беспозвоночных. В число промысловых беспозвоночных входит пять групп животных со специфическим строением тела, различным химическим составом и своеобразными технологическими свойствами: двустворчатые, ракообразные, иглокожие, головоногие и брюхоногие моллюски.

Беспозвоночные отличаются разнообразием метаболитов, которые являются функциональными соединениями. Это каротиноиды, фосфолипиды, ПНЖК, сапонины, карнозин, таурин и другие вещества, обладающие антиоксидантной, иммуномоделирующей, радиопротекторной, антиканцерогенной и другими видами биологической активности. К сожалению, химический состав многих видов беспозвоночных, и тем более отходов от их разделки, даже тех известных видов, которые используют в пищу, изучен недостаточно.

Двустворчатые моллюски насчитывают около 25 тыс. видов, широко распространены в Мировом океане и его краевых морях, реках и озерах. К классу двустворчатых моллюсков относятся морской гребешок, мидии, устрицы, клэмы, морское ушко, сердцевидка, ледида и др. По данным ФАО, на долю двустворчатых моллюсков в общем мировом улове беспозвоночных приходится более 70 %.

Съедобными частями гребешка являются мускул-замыкатель (филе) и мантия, на них приходится 20...25 % массы моллюска. Для пищевых целей условно пригодны гонады (икра и молоки), составляющие 2,9...7,9 %.

При разделке морского гребешка отходы вместе с раковиной составляют 70...80 %, из них на внутренности приходится около 10 %. Во внутренностях содержится 2,5...3,9 % общего азота, примерно столько же жира и значительное количество минеральных веществ. Мягкие отходы от разделки гребешка в пищевых целях обычно не используют, но этот вид сырья благодаря высокому содержанию ПНЖК, макро- и микроэлементов представляет интерес как перспективное сырье для получения БАВ и БАД.

В среднем содержание таурина в отходах от разделки гребешка составляет 4,52 г/100 г белка, что позволяет считать этот вид сырья перспективным для получения БАД. Он участвует в регуляции сердечной активности и осмотических процессов на клеточном уровне.

Таурин дает хороший эффект при лечении диэнцефального синдрома, катаракты и глаукомы, служит нейромодулятором и нейроингибитором центральной нервной системы, что позволяет применять его в качестве антиконвульсатора при эпилепсии. Кроме того, таурин обладает радиопротекторными свойствами.

В отходах от разделки гребешка содержатся все незаменимые аминокислоты с преобладанием треонина, фенилаланина, лизина и тирозина. Основную часть углеводов морского гребешка составляют моносахара — до 67 % суммы (в основном гексозы).

Липиды отходов от разделки морского гребешка характеризуются высоким содержанием (более 49 % суммы жирных кислот) ПНЖК, значительную часть которых составляют кислоты C 20:5 ω 3 и C 22:6 ω 3. Из макроэлементов преобладают Ca, Na и K, из микроэлементов — Mg, Fe, Zn, Se, Mn.

Мидии. Среди мидий есть несколько известных видов, имеющих промысловое значение, и некоторые менее известные субтропические и тропические виды.

Съедобная часть мидий — тело, заключенное между створками. С увеличением размеров раковины доля створок в общей массе моллюска уменьшается за счет увеличения массы полостной жидкости. Масса тела при этом практически не изменяется и составляет в среднем 41,5 %, в том числе масса мускула-замыкателя и мантии — 23 %.

Химический состав мяса мидий различных видов, но одного сезона добычи различается незначительно. В среднем в мясе мидий массовая доля влаги составляет 80...84 %, сырого протеина — 8...13 %, липидов — 0,8...2,5 %, золы — 0,9-2,1 % и углеводов — 3—5,6 %. В зависимости от сезона добычи в мидиях в наибольшей степени вариабельно содержание липидов и углеводов. Значительные изменения химического состава мидий связаны с их биологическим состоянием. Максимальное количество влаги и минимальное количество липидов отмечены у отнерестившейся мидии.

В последние годы в мире широко практикуют разведение мидий в марикультуре, на искусственно созданных плантациях в Черном, Белом и дальневосточных морях. Мидии искусственного разведения по некоторым показателям превосходят мидий естественных популяций, в частности они меньше загрязнены песком. Кроме того, относительная масса мяса у мидий марикультуры выше, чем у мидий естественной популяции. Мидии марикультуры отличаются от мидий естественной популяции по химическому составу. Так, в мясе черноморских мидий, выращенных на коллекторах, содержание влаги на 1—1,5 % меньше, а белка на 0,6... 1,5 % больше, чем в мидиях естественной популяции.

Белки мяса мидий содержат все незаменимые аминокислоты с преобладанием лизина, который вместе с метионином и триптофаном является определяющим при оценке полноценности белкового питания.

Мясо мидий богато макро- и микроэлементами, в том числе и редко встречающимися, содержание которых на порядок выше, чем в рыбе, и на два порядка превосходит мясо наземных животных. Хотя содержание липидов в мясе мидий относительно невелико, они характеризуются значительным количеством ПНЖК, в том числе эйкозапентаеновой и докозагексаеновой.

В мягких тканях мидий обнаружены вещества, обладающие тонизирующим действием и благоприятно влияющие на функцию сердечно-сосудистой системы, — в 1 г сырых тканей содержится до 35 мг дофамина, по действию подобного адреналину.

Мидии богаты таурином, содержание которого в бланшированном мясе беломорских мидий составляет 6,54 г/100 г сырого протеина.

Среди биологически активных веществ, обнаруженных в мидиях, значительный интерес представляют сакситоксин и близкая к нему группа токсинов, вызывающих блокировку проводимости нервной системы. Их можно использовать для снятия тонуса гладкой мускулатуры и кровеносных сосудов. Из межстворчатой жидкости выделен препарат митилан, относящийся к группе иммуномодуляторов. Установлено, что митилан индуцирует синтез интерферона, подавляющего болезнетворную микрофлору *S. typhi*, *mirum*, *Staphilococcus aureus*, *Yersenia pseudotuberculosis*.

В мягких тканях мидий содержатся некоторые витамины группы В и провитамин D₃. В мясе культивируемых мидий обнаружены природные антиоксиданты, иммуностимуляторы, свыше 30 различных микроэлементов в пропорциях, благоприятных для усвоения, в том числе биогенные Zn, Mn, Si, Se.

Пищевая и лекарственная ценность мидий известна со времен глубокой древности, о чем свидетельствуют античные тексты — еще у Плиния, за 150 лет до

н.э., встречается упоминание о том, что мидий употребляли в пищу для восстановления сил раненые воины.

Мясо мидий положительно влияет на липидный обмен, проницаемость капилляров, увеличивает выведение холестерина из организма.

Исследованиями, проведенными в Японии, Голландии, Италии и других странах, где двустворчатые моллюски являются традиционным пищевым продуктом, установлено, что экстракты из мидий можно с успехом применять для лечения и профилактики различных инфекций, токсикозов разной этиологии, для терапии и снижения вредных последствий при лучевых поражениях. В Дании из мидий получен препарат для лечения ревматизма, в Новой Зеландии из них выделены соединения, обладающие выраженной активностью при лечении артрозов и нервно-мышечных недугов. Помимо перечисленных препаратов из мидий получены ряд гормонов — прогестерон, тестостерон, андростерон, а также фосфолипиды и другие вещества, которые можно применять в медицинских целях. Так называемый адгезивный белок, выделенный из биссуса, используют как клеящее вещество в ортопедии и офтальмологии.

В 1961 г. было опубликовано первое сообщение о радиозащитной эффективности мидий. В опытах на животных установлено, что порошок из мяса дальневосточных мидий оказывал радиозащитное действие при гамма-облучении крыс. У облученных собак ежедневный прием порошка из мяса мидий вызывал некоторое улучшение кроветворения.

Некондиционные мидии используют для получения кормовых продуктов — гидролизатов, кормовых паст, мидийной муки, минеральной крошки. Все эти продукты могут восполнить дефицит традиционных кормов в животноводстве, повысить выход сельскохозяйственной продукции. Опыты по применению мидийных кормов показали, что яйценоскость кур повышается на 8... 12 %, привес бройлеров — на 15...20 %, свиней — на 7...13 %.

Устрицы. Известно более 60 видов устриц. В России устриц добывают в основном в Тихоокеанском бассейне, где промысловыми являются устрицы 17 видов.

Основную часть устриц (более 70 %) составляет раковина. Мясные части (съедобные) составляют 10...12 %, более 17 % приходится на полостную (межстворчатую) жидкость. Несмотря на то что устрицы считаются деликатесом, содержание питательных веществ в них достаточно невелико и составляет в зависимости от сезона добычи, % массы съедобных частей: белка 8,6... 10,5, жира 1,2...2,5, углеводов 2,1...4,4. Приведенные данные касаются двух видов устриц: гигантской и черноморской. Поскольку устриц потребляют не только в сыром виде, но и используют для производства консервов, то интерес в качестве сырья для получения БАВ могут представлять отходы в виде створок и несъедобных частей тела. В мясных отходах содержится около 10 % белка, 2 % жира, 4,6 % углеводов и около 3 % минеральных веществ, в составе которых обнаружены такие биогенные элементы, как Са, Fe, Мп, I и др.

В настоящее время отходы вместе со створкой используют для приготовления кормовых белково-минеральных концентратов.

В Канаде выпускают консервированные супы с добавлением межстворчатой жидкости из устриц, которые рекомендуют для увеличения сопротивляемости организма негативным воздействиям внешней среды, а также для повышения жизненного тонуса.

Другие виды двустворчатых моллюсков. На пищевые цели у мактрА используют примерно 3...4 % общей массы. Отходы от разделки мактры можно использовать в качестве сырья для получения БАД, обладающей достаточно высокой радиопро-

текторной и гемостимулирующей активностью. В отходах от разделки достаточно высоко содержание белка — 11,7%, липидов — 1,35 %, минеральных веществ — 1,98 % и углеводов — 3,27 %, т. е. почти столько же, сколько в съедобных тканях.

Для получения БАВ и БАД перспективными считаются двустворчатые моллюски: анадара, спизула, корбикула, мия. В мясе анадары содержится 10,6...15,7 % белковых веществ, 3,2...4,5 % углеводов, 0,3...0,5 % липидов, 1,1...1,9 % минеральных веществ. В состав минеральных веществ входят йод, селен и др.

Особенностью химического состава тканей анадары является высокое содержание карнозина и таурина, что позволяет прогнозировать лечебно-профилактические свойства продуктов из нее. Кроме того, в этих двустворчатых моллюсках достаточно высоко содержание такого биогенного элемента, как селен. По степени накопления селена органы моллюсков располагаются в следующем порядке по убывающей: печень, жабры, мантия, гонады, мускул.

Ракообразные. Класс ракообразных включает множество видов, различающихся по строению тела и размерам, по окраске и другим признакам.

К наиболее ценным промысловым видам относятся крабы, креветки, омары, лангусты. Ракообразные с давних времен являются объектами промысла. В нашей стране основной промысел ракообразных — крабов и креветок — сосредоточен на Дальнем Востоке.

Креветки. Выход, а также химический состав съедобной части сырого мяса зависят от вида, размера, физиологического состояния креветок и составляют 23...39 % их массы. Отходы — панцирь и мягкие ткани (соответственно 77...61 %).

В отходах от разделки креветок, в частности гребенчатой и травяного шримса, которые относятся к отходам с полисахаридной основой, содержится 6,27...7,46 % белка и 9,4...29 % хитина. Их используют для получения белково-минеральных кормовых добавок, хитина и хитозана.

Криль антарктический является одним из наиболее крупных видов эвфаузиид. Это самый массовый стайный вид Антарктики. В последние десятилетия он был объектом интенсивных комплексных исследований как перспективное сырье для промышленности.

Выход съедобной части у криля колеблется от 17 до 36 % и зависит от размера и биологического состояния. Массовая доля (%) влаги составляет 73...83, общего азота — 1,55...2,61, липидов — 1,2...11,7, углеводов — 0,3...0,9, золы — 2,3...4. Сырье из-за высокой активности протеолитических ферментов очень неустойчиво в хранении.

Липиды криля характеризуются относительно высоким содержанием ПНЖК, незаменимых аминокислот. Липиды антарктического криля содержат много фосфолипидов и стерина. Криль как источник витаминов А, Д и группы В, а также макро- и микроэлементов является перспективным сырьем для получения высококачественного пищевого белка, кормовых и технических продуктов, а также медицинских препаратов, в частности каротиноидов и простаглатинов.

Отходы от переработки криля отличаются значительным содержанием азотистых веществ, которые на 80 % представлены полноценными белками. Массовая доля липидов в отходах переработки колеблется от 7,4 до 14,5 %. Основное направление использования отходов от разделки криля — получение хитина, хитозана и их производных.

У крабов на пищевые цели используют конечности, выход вареного мяса из которых составляет 17...28 % общей массы. В вареном мясе содержится % влаги, 17...20 % белка, 1,3...1,9 % минеральных веществ и 0,3...1,1 % гликогена. Отходы при производстве крабового мяса практически составляют 50 % массы сырца.

Наиболее изученным и используемым является панцирь, содержание хитина в котором составляет 20...25 %. Панцирь используют для получения хитозана, глюкозамина, хитина. Известно, что хитин в панцирях ракообразных ассоциирован с минеральными солями, главным образом с бикарбонатом кальция и небольшим количеством трикальцийфосфата, а также с белками.

Из других видов отходов от разделки крабов интерес в качестве сырья для получения БАВ представляет печень, содержание жира в которой составляет 13... 15 %; причем значительная часть липидов представлена фосфолипидами.

Отходы от разделки краба используют следующим образом: панцирь — для получения хитина, печень — жира и фосфолипидов, внутренности — для производства ферментов. Из панциря и отходов мясных частей получают также вкусоароматические добавки.

В тканях крабов содержатся активные протеолитические ферменты. Из гепатопанкреаса получают коллагеназу, тирозиназу, участвующую в образовании из тирозина пигментов голохромов (красные пигменты) и меланинов (буро-коричневые).

Омары и лангусты. Это довольно крупные представители морских ракообразных. Панцирь их — перспективное сырье для получения хитина и хитозана.

Морские и речные раки. Отходы от разделки морских и речных раков, которые составляют примерно 70 % массы животных, используют в основном в кормовых целях, хотя они могут служить потенциальным сырьем для получения БАВ — хитина и его производных.

Иглокожие (голотурии), или морские кубышки. Иглокожие, особенно морские кубышки, известны как продуценты различных БАВ. Среди метаболитов трепанга обнаружены вещества, обладающие противоопухолевым, противогрибным, противомикробным, нейротропным и гемолитическим действием. Из иглокожих готовят астросапонины, голотурины, стероидные гликозиды, простагландины, голотоксин, стероидные гормоны, инсулин, стероиды, мукополисахариды, пигменты, ацетилхолин, гомарин.

Иглокожие представляют собой самостоятельный, очень своеобразный тип морских беспозвоночных, которые обычно обитают в донной части моря. К иглокожим относятся трепанги, голотурии, морские ежи и морские звезды.

Трепанги среди промысловых иглокожих ценятся наиболее высоко. В пищевых целях используют оболочку, составляющую 50...60 % массы животного. Химический состав внутренностей трепанга: массовая доля влаги 96...98 %, жира 0,1 %, белка 0,6...1,2 %, золы 0,9...2,1 %.

Пищевая ценность трепанга обусловлена высоким содержанием микроэлементов. По сравнению с рыбой в его тканях содержится в 1000 раз больше соединений меди и в 100 раз больше соединений йода, чем в других беспозвоночных, и в 10 тыс. раз больше йода, чем в мясе сельскохозяйственных животных.

Белки трепанга в основном состоят из коллагена, поэтому они неполноценны по аминокислотному составу — в них мало лизина и изолейцина. Липиды на 30...60 % представлены фосфолипидами. В сырых тканях трепанга обнаружены витамины группы В и витамин С.

Благодаря большому содержанию биологически активных гексозаминов мясо трепанга относят к физиологически ценным пищевым продуктам.

Кукумария — наиболее крупный представитель голотурий. У кукумарии японской (морской огурец) в пищевых целях используют оболочку, которая составляет 33...37 % массы тела. Массовая доля влаги в ней 80...90 %, жира 0,3...0,7 % и белка 4,3...10,3 %. Белок оболочки по аминокислотному составу относится к полноценным, содержит все незаменимые аминокислоты. В оболочке обнаружены витамины В₁₂, Е,

D, C, тиамин, рибофлавин, значительное количество макро- и микроэлементов, особенно фосфора и кальция.

Липиды кукумарии на 45 % представлены триглицеридами, в жирно-кислотном составе преобладают биологически активные эфиры эйкозапентаеновой кислоты.

Кукумария японская — уникальный продукт по содержанию белков, минеральных веществ и тритерпеновых гликозидов. Тритерпеновые гликозиды обладают многими важными биологически активными свойствами, среди которых отмечены антигрибная, противоопухолевая, гемолитическая, цитостатическая и иммуномодулирующая активность, поэтому кукумария является перспективным сырьем для получения новых видов продуктов лечебно-профилактического действия — БАВ и БАД.

При разделке кукумарии отходы составляют 45...55 % массы сырца. Из внутренностей кукумарии, подвергнутых ферментативному гидролизу, получают продукт, обладающий специфическим вкусом, содержащий большое количество экстрактивных азотистых веществ и голотурина.

Морские ежи. Икра ежа обыкновенного отличается высоким содержанием влаги, низким содержанием белка и жира. Массовая доля влаги в икре составляет 43...52 %, жира — 31...35 %, белка — 19...20 % и минеральных веществ — около 2,5 %. Особенностью ежей (морского и обыкновенного) является то, что белки в икре представлены в основном водорастворимой фракцией, солерастворимые белки практически отсутствуют. Белки по аминокислотному составу полноценны. Из незаменимых аминокислот в белках преобладают лизин, лейцин и треонин. В липидах около 50 % суммы кислот составляют ПНЖК с преобладанием эйкоза- пентаеновой и редко встречающейся в гидробионтах эйкозатриеновой кислоты.

В икре ежей обнаружены витамины A, D и C, а также значительное количество макро- и микроэлементов. Из биологически активных веществ идентифицированы гомарин, карнитин, допамин, норадреналин, терпеноиды, сапонины и ароматические соединения. Считается, что икра морских ежей обладает высокой биологической активностью и повышает общий тонус человеческого организма.

Одним из направлений комплексной переработки икры морских ежей может быть выделение концентрата фосфолипидов. Доказаны положительные эффекты при использовании фосфолипидов из морских ежей в качестве субстанций лекарственных препаратов.

В икре идентифицированы каротиноиды, концентрация которых варьировала от 42 до 133 мг/100 г липидов. Основная часть каротиноидов морских ежей представлена ксантофилами — окисленными каротиноидными соединениями, обладающими высокой антиокислительной способностью. Наиболее высокие концентрации пигментов обнаружены в постнерестовой (некондиционной) икре, которая может быть использована для получения пищевого лечебно-профилактического продукта антиканцерогенного и иммуностимулирующего действия.

В морских ежах обнаружено несколько хиноидных пигментов, которые послужили основой для создания высокоэффективных медицинских препаратов «Гистохром для кардиологии» и «Гистохром для офтальмологии» с антимикробными и антиоксидантными свойствами, не имеющих структурных аналогов среди других лекарств.

Интересной группой соединений, обнаруженных в липидах ежей, являются сапонины. Эта группа соединений в микродозах может увеличивать проницаемость биологических мембран и проявлять широкий спектр физиологической активности, включая иммуномодулирующую, противовирусную, гемолитическую и др.

Из панциря морских ежей можно получать минеральные вещества кормового и пищевого назначения. Недостаточно изученной остается внутриволокнистая жидкость морского ежа, содержащая аминокислоты, минеральные вещества и углеводы.

Морские звезды. Интерес к этим потенциально промысловым объектам возник в последние годы в связи с достаточной их биомассой, а также со значительными объемами добычи в качестве прилова морского гребешка.

Для получения различных БАВ может быть рекомендована морская звезда *A. rubens*. С точки зрения пищевой и биологической ценности наибольший интерес представляют мягкие ткани — гонады и печеночные железы, на долю которых в зависимости от сезона приходится от 7 до 13 % и от 16 до 18 % массы соответственно. Липиды морской звезды (2,6... 18,7 %) отличаются высоким содержанием фосфолипидов, в частности фосфатидилхолина, углеводов и сапонинов, что свидетельствует о биологической ценности липидов морской звезды.

В дальневосточных видах морских звезд *Echinaster echinophora* и *Henricia laviscula* обнаружены каротиноиды и антрахиноидные пигменты. Известно, что пигменты иглокожих обладают высокой биологической активностью. Это позволяет считать морских звезд потенциальным сырьем для получения БАВ.

Головоногие моллюски. Класс головоногих моллюсков включает около 600 видов. Считается, что среди головоногих моллюсков **наиболее** ценными объектами промысла являются каракатицы: каракатица обыкновенная атлантическая, фараонова и каракатица японская, кальмары, осьминоги.

Каракатицы. В пищевых целях используют мантии и щупальца. Отходы от разделки каракатиц — кожа, печень, хитиновая **пластинка**. Химический состав кожи и печени (%): влага — в **коже** **83**, в печени 61,4; жир — в коже 1,2, в печени 20,5; белок — в **коже** 13,1, в печени 14,1; зола — в коже 1, в печени 1,8; углеводы — в коже 1,7, в печени 2,2.

Судя по химическому составу, печень, содержащая более 20 % жира, может служить потенциальным сырьем для его получения.

Кальмары. Это наиболее массовые представители головоногих моллюсков. В Мировом океане их насчитывается более 250 видов, из них около 30 являются промысловыми.

Наибольшее промысловое значение имеет кальмар командорский, обитающий в дальневосточных морях. Выход съедобной части — мантии и щупальцев — около 50 %. В мантии содержится, в зависимости от сезона добычи, 82—83% влаги, 14—15% белка, 0,8...1,1 % липидов, 1,4...1,8 % золы. Белок содержит все заменимые и незаменимые аминокислоты.

Печень кальмара составляет 10... 15 % его массы. Массовая доля жира в ней может достигать 65 %. Считается, что жир непригоден для пищевых целей из-за высокого содержания в нем неомыляемых веществ и свободных жирных кислот. В жире содержится значительное количество незаменимых жирных кислот и оксистероидов, поэтому он представляет большой интерес как сырье для получения медицинских препаратов с высокой биологической активностью.

Гонады (смесь икры и молоко) кальмара служат сырьем для получения биологически активной пищевой добавки Кальмарин, технология которой разработана во ВНИРО. Установлено, что Кальмарин обладает высокой радиопротекторной, гемостимулирующей и антистрессовой активностью.

Осьминоги. В морях Дальнего Востока обитает четыре вида промысловых осьминогов.

В съедобных частях тела осьминога содержится значительное количество воды и жира. Минеральных веществ в них гораздо больше, чем в мышечной ткани рыб. В

составе минеральных веществ обнаружены алюминий, кальций, фосфор, железо, бор, ванадий, кобальт, медь, марганец, никель, олово, свинец, хром.

Мясо осьминога богато аминасахарами, представленными в основном гексозаминами, — до 28,6 мг на 100 г сухого вещества. Из отходов осьминога интерес в качестве потенциального сырья для получения БАВ может представлять печень, массовая доля жира в которой 6,2...9,1 %, белка 22,9—27,7%, минеральных веществ 3,3-3,7 %.

Для некоторых видов осьминога характерно аномально высокое содержание таурина и аминокислоты орнитина. В слизи осьминога обнаружено биологически активное вещество — октонин, обладающее ядовитыми свойствами.

Брюхоногие моллюски. К классу брюхоногих моллюсков относятся трубачи и рапана.

Р а п а н а из семейства пурпурных улиток в последние годы привлекает внимание технологов.

Из мяса рапаны можно производить пресервы в различных заливках, а также она может служить сырьем для получения БАД Рапанин, технология которой разработана во ВНИРО.

Перспективным сырьем для получения БАВ могут служить и другие виды беспозвоночных, которые в настоящее время недостаточно изучены. Это разнообразная по видовому составу группа двустворчатых моллюсков — анадара, карбикула, слизуха и многие другие. Исследование химического состава, а также медико-биологические разработки указывают не только на их коммерческую важность, но и на потенциальную роль в поддержании здоровья населения. Беспозвоночные могут быть использованы в качестве сырья для получения высокоактивных БАД, содержащих таурин, фосфосерин, саркозин, карнозин, повышенное количество которых обнаружено в 22 видах моллюсков дальневосточных морей.

ЛЕКЦИЯ: ВТОРИЧНЫЕ СЫРЬЕВЫЕ РЕСУРСЫ РЫБНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

ВОПРОСЫ

- 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ И ПОНЯТИЯ**
- 2. КЛАССИФИКАЦИЯ ВТОРИЧНЫХ СЫРЬЕВЫХ РЕСУРСОВ И ОТХОДОВ**
- 3. СОСТАВ И СВОЙСТВА ВТОРИЧНЫХ СЫРЬЕВЫХ РЕСУРСОВ**
- 4. ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ВТОРИЧНЫХ СЫРЬЕВЫХ РЕСУРСОВ**

При переработке водных биологических ресурсов образуется значительное количество отходов. В связи с этим рыбная промышленность традиционно ориентирована на разработку технологий комплексной переработки сырья.

Вовлечение в переработку образующихся отходов равносильно расширению сырьевой базы рыбной промышленности при одновременной экономии затрат труда, а выпуск дополнительной продукции из вторичного сырья может способствовать снижению издержек производства на единицу конечной продукции при тех же затратах на сырье.

В процессе технологической переработки сырья образуются основная и побочная продукция, а также отходы производства.

На образование отходов влияют две группы факторов. Первую группу составляют факторы, которые вызывают образование отходов вне зависимости от ассортимента вырабатываемой продукции, выбранной технологической схемы, средств труда, видового состава обрабатываемого сырья и обусловлены биологическими особенностями обрабатываемого объекта. Это внутренние органы сырья — икра, молоки, печень, сердце, плавательный пузырь, чешуя, кожа рыб. При разделке рыбы эти отходы извлекают, а количество их зависит от вида рыбы, ее размера, сезона вылова.

Ко второй группе относятся факторы, обуславливающие образование отходов в зависимости от принятой технологической схемы производства, ассортимента выпускаемой продукции, соблюдения технологических режимов, применяемого оборудования ит. д. При разделке механически поврежденного сырья удаляют поврежденные участки тела рыбы, в результате образуются срезки и нестандартные куски мяса, использование которых при выпуске основной продукции невозможно из-за требований стандартов. Однако по своим качественным характеристикам они соответствуют требованиям, предъявляемым к сырию для выпуска пищевой продукции, и могут быть использованы в производстве. Наличие отходов производства свидетельствует об определенном несовершенстве технологического процесса получения основного продукта, его замкнутости по отношению к окружающей природной среде, отсутствии комплексного подхода к переработке, ограниченности производственных мощностей и большой трудоемкости утилизации.

Отходы производства приобретают качество товара только тогда, когда становятся объектом купли-продажи. Их подразделяют на используемые, неиспользуемые, возвратные, безвозвратные и технологические потери.

Используемые отходы — это отходы производства, которые возможно и целесообразно использовать непосредственно после получения продукции или после их обработки. Используемые отходы можно рассматривать как вторичное сырье или так называемые вторичные сырьевые ресурсы (ВСР), т. е. ресурсы, которые в настоящее время можно повторно использовать. К ним относится наибольшее количество отходов, образующихся при переработке водных биоресурсов, например при разделке сырья.

Неиспользуемые отходы — это отходы производства, которые на современном уровне развития науки и техники невозможно или нецелесообразно использовать как непосредственно после получения продукции, так и после переработки (например, для получения биологически активных добавок из некоторых видов сырья).

Возвратные отходы — это отходы производства, которые возможно повторно использовать в технологических процессах этого же производства без дополнительной (промежуточной) доработки в качестве сырья при производстве одной и той же продукции. Например, отходы после разделки крупной рыбы используют для производства полуфабрикатов кулинарной продукции.

Безвозвратные отходы — это отходы производства, которые невозможно или нецелесообразно использовать повторно. В результате аварийных ситуаций, износа запорной арматуры, поломок технологического оборудования и других причин образуются различные виды загрязненных отходов, часть которых теряется со сточными водами или выбрасывается в атмосферу.

Технологические потери производственных веществ обусловлены спецификой производства (испарение, усушка и т. п.). Эти отходы в настоящее время не используются, но с развитием науки и техники они могут быть утилизированы и использованы как вторичные сырьевые ресурсы.

Следовательно, вторичные сырьевые ресурсы рыбной промышленности — это отходы производства, которые возможно использовать в дальнейшем производственном цикле после дополнительной обработки.

2. КЛАССИФИКАЦИЯ ВТОРИЧНЫХ СЫРЬЕВЫХ РЕСУРСОВ И ОТХОДОВ

Решение проблемы комплексного использования сырья и получения дополнительной продукции из вторичных сырьевых ресурсов производства невозможно без их классификации. Принятая классификация позволяет получить первичную информацию для принятия решений в отношении утилизации вторичных сырьевых ресурсов, обосновать необходимость совершенствования технологий, территориальное размещение предприятий.

Классификация позволяет образовать систему, все части которой неразрывно связаны между собой.

Вторичные сырьевые ресурсы рыбной промышленности можно классифицировать по следующим признакам:

по источникам образования:

животные — отходы, образующиеся при переработке рыбного сырья и морских млекопитающих (кость, чешуя, обрезки мяса и т. д.);

растительные — отходы от переработки водорослей; *минеральные* — отходы от переработки беспозвоночных;

по агрегатному состоянию:

твердые — отходы от различных технологических операций (разделка, посол, копчение и т. д.);

пастообразные — фильтрационный осадок, шламы сепараторов и центрифуг, осадки после флотации;

жидкие — неоднородные системы, образующиеся в результате воздействия на сырье различных технологических операций (мойка сырья, размораживание и т. д.), санитарной обработки технологического оборудования; отработавший солевой раствор; бульоны при варке рыбного и растительного сырья; бульоны, образующиеся при производстве кормовой муки, и т. д.;

газообразные — паровоздушная смесь, образующаяся при варке рыбного и растительного сырья, дымовоздушная смесь, копильный дым и т. д.;

по технологическим стадиям:

получаемые при первичной переработке сырья — отходы от разделки рыбного сырья (кожа, кости, внутренности, чешуя, плавники, головы, гонады, кровь), беспозвоночных (внутренности, гонады, панцирь и т. д.); при переработке водорослей;

получаемые на стадии вторичной переработки продукции — отходы от технологических операций (посол, предварительная кулинарная обработка);

получаемые при окончательной переработке продукции — отходы при производстве, например, копченой, вяленой продукции, пресервов и консервов, кулинарии и т. д.;

по возможности повторного использования без доработки:

хлебные изделия при производстве кулинарных рыбных продуктов',

по степени использования:

полностью используемые — отходы от разделки рыбы и нерыбных объектов и др.;

частично используемые — промывные воды, рыбные бульоны, отработавшие солевые растворы, отработавшее растительное масло и др.;

неиспользуемые — осадок после фильтрации и флотации, шламы от сепараторов и центрифуг и др.;

по направлению последующего использования:

для производства пищевой продукции — отходы от разделки рыбы (головы, плавники, хвосты, гонады и др.), беспозвоночных и растений;

для производства кормовой продукции — отходы от разделки рыбы (кишки, головы, плавники, плавательный пузырь, кровь и др.);

для производства технической продукции — отходы от разделки рыбы (чешуя, кожа, жир после сепарирования при производстве кормовой продукции и др.);

для производства биологически активных добавок и косметической продукции — отходы от разделки ракообразных (панцирь), жир при производстве пищевой продукции и др.;

по степени воздействия на окружающую среду:

опасные — отходы, которые включают вредные вещества, обладающие опасными свойствами (токсичностью, взрывоопасностью, высокой реакционной способностью) или содержащие возбудителей инфекционных болезней, а также те, которые могут представлять непосредственную или потенциальную опасность для окружающей среды или для человека самостоятельно или при вступлении в контакт с другими веществами;

безопасные (или практически неопасные) — отходы, образующиеся при производстве пищевой, кормовой, технической и других видов продукции.

Обоснованная классификация вторичных сырьевых ресурсов и отходов рыбной промышленности способствует более точному составлению их технологической, экономической и экологической характеристик, паспортизации и призвана способствовать совершенствованию существующей системы образования и использования, а также повышению эффективности использования.

3. СОСТАВ И СВОЙСТВА ВТОРИЧНЫХ СЫРЬЕВЫХ РЕСУРСОВ

Основную часть вторичных сырьевых ресурсов рыбной промышленности составляют отходы от переработки рыбы и нерыбных объектов.

Отходы от переработки рыбы. Особенно большое количество отходов образуется при разделке сырья. Химический состав отходов рыбного сырья определяется химическим составом рыбы, из которой они были получены, и зависит от вида, пола, возраста, среды обитания, сезона вылова рыбы, кормовой базы водоемов. Съедобная часть в виде туловищных мышц (филе) и употребляемых в пищу

внутренних органов (развитые гонады и в некоторых случаях печень) составляет у рыб разных видов от 45 до 75...80 % массы целой рыбы.

К отходам рыбного сырья относятся кости, плавники, головы, чешуя, кожа, плавательный пузырь, пищеварительные органы, в некоторых случаях — гонады (икра и молоки) и печень.

В туловищных костях и плавниках содержится значительное количество азотистых (до 19—20%) и минеральных веществ (обычно до 10...12 %). У многих рыб в головах и костях содержится также много липидов (до 10...15 %, в некоторых случаях до 20 %). Массовая доля жира в плавниках невелика — 1—2,5 %, но для некоторых, например осетровых и сома, она составляет до 15—20 %. Азотистые вещества, входящие в состав костей, а также голов и плавников, состоят в основном из оссеина — вещества, близкого к коллагену. Если в головах кроме костей есть также соединительная ткань и мышцы, то в них присутствуют коллаген и мышечные белки (миозин, актин и миоген).

Основная масса минеральных веществ, входящих в состав костей, голов и плавников, представлена фосфатами кальция. Наряду с ними в костях в небольших количествах присутствуют карбонат и фторид кальция, гидроксид кальция, соли магния, натрия, калия и некоторые микроэлементы. Массовая доля фосфора в костях, головах и плавниках разных рыб находится в пределах от 1 до 2,5 %, кальция — от 1,5 до 4 %. В состав хрящей, образующих скелет осетровых, акул и скатов, входят те же разновидности азотистых веществ, что и в состав костей рыб. Главным отличием хрящей от костей является то, что хрящи содержат очень мало минеральных веществ — в среднем 1 %.

Кожа составляет 2...7 % общей массы рыбы. В коже осетровых рыб между коллагеновыми волокнами откладываются липиды, высокое содержание которых в коже некоторых рыб обеспечивает ее пищевую ценность, поэтому обычно кожу используют вместе с мясом. Кожа рыб содержит в большом количестве проколлагены, легко превращающиеся в глютин. Проколлагены составляют около 90 % всех азотистых веществ кожи, остальная часть азотистых веществ представлена небольшим количеством эластина и экстрактивными небелковыми веществами.

Плавательный пузырь составляет обычно 1 % массы рыбы (у осетровых 0,6...0,8 %). Его ценность определяется содержанием глютина — вещества, образующего при тепловой обработке коллаген.

В состав чешуи входит большое количество азотистых веществ (25...35 % массы чешуи) в виде проколлагена и особого белкового вещества — ихтилепидина (содержит 16% азота и 1 % серы). Чешуя составляет 1...10 % массы тела рыбы. В ней содержится много минеральных веществ в виде фосфорнокислых и кальциевых солей (15...30 % массы чешуи). У многих рыб в покрывающем чешую эпидермисе находятся значительные отложения кристаллов гуанина, придающих чешуе серебристый блеск (массовая доля гуанина в чешуе 0,5...3,5 %).

Из внутренних органов, не считая гонад, наибольшее значение имеет печень, составляющая у разных видов в среднем 30...60 % общей массы всех внутренностей. Печень многих рыб содержит небольшое количество азотистых веществ и значительное количество липидов, которые состоят из нейтральных жиров (триглицериды), фосфолипидов (лецитин), стерина (холестерин) и жирорастворимых витаминов А, D и E. Особенно богата витамином А печень морских рыб — тресковых, акул, скатов, морского окуня, скумбрии и др. Массовая доля витамина D в печени разных рыб колеблется от 60 до 360 мг%.

Витамины А и D, а также провитамин — холестерин — находятся в печени преимущественно в связанном состоянии в виде нестойких комплексных соединений с

белками. Также в печени в значительных количествах содержатся пантотеновая кислота, водорастворимые витамины — V_{12} , V_1 и др.

В состав общей массы всех внутренностей рыбы нередко входит большое количество жира, содержащегося в облегающей пищеварительные органы жировой ткани, отложения которой особенно значительны при откорме рыб после нереста.

В желудке, кишечнике, как и в печени, содержатся в значительном количестве витамины группы В (V_{12} и др.), а также присутствует витамин А. Кроме того, в них содержится комплекс разнообразных протеолитических и липолитических ферментов. В 138 поджелудочной железе рыб, как и у наземных животных, присутствует гормон инсулин. Содержание фосфора во внутренностях разных рыб составляет 0,15...0,5 %. В связи с особенностями химического состава печень и другие пищеварительные органы рыб являются ценным сырьем для получения медицинского рыбьего жира, витаминных и ферментных препаратов.

Икра рыб, особенно осетровых и лососевых, — ценное пищевое сырье, из которого вырабатывают продукцию высокого качества, однако при переработке некоторых видов рыб, особенно мелких, икра поступает в отходы. Массовая доля липидов в икре рыб составляет 1...4 %, а в икре осетровых и лососевых — в среднем от 11...12 до 15...16 %.

По мере созревания икры содержание жира в ней уменьшается, воды увеличивается, азотистых веществ почти не изменяется. В состав азотистых веществ икры входят в основном полноценные в пищевом отношении солерастворимые белки — ихтулины и альбумины, заключенные в желточной массе. Массовая доля небелковых (экстрактивных) азотистых веществ в свежей икре не превышает 2...3 % общего количества всех азотистых веществ. Из водорастворимых витаминов в икре содержатся витамины V_{12} , V_6 , V_2 , V_c , РР и витамин С. Витамин А присутствует в икре тихоокеанских лососей, осетровых рыб, скумбрии, дальневосточной наваги, муксуна и др.

Молоки по своим пищевым достоинствам значительно уступают икре. В них содержится значительное количество воды (60...80 %) и гораздо меньше азотистых веществ (12...18 %), которые представлены в основном нуклеопротеидами, состоящими из нуклеиновых кислот и простейших белков — протаминов и гистонов. В молоках рыб найдены следующие водорастворимые витамины: V_{12} , V_6 , V_2 , V_c , РР и витамин С.

Отходы от переработки нерыбных объектов. По аминокислотному составу и сбалансированности незаменимых аминокислот интерес представляют отходы, образующиеся при переработке двустворчатых моллюсков и ракообразных.

Двустворчатые моллюски. При их обработке образуется до 70 % отходов, к которым относятся створки и несъедобные части тела. Раковины свежих моллюсков содержат 6...16 % воды, которая в основном присутствует в конхионовом слое. После варки освобожденные от мясных частей раковины содержат 3...5 % воды и быстро высыхают. Массовая доля органических веществ в сухом веществе раковин составляет 1,5...3 %, в том числе азота 0,15...0,5 %. Минеральные вещества раковин состоят в основном из карбоната кальция (96...98 %). В них также содержится значительное количество солей кальция, магния, остатки серной и фосфорной кислот.

Т р у б а ч. В процессе его переработки образуется до 60 % отходов, которые делятся на две фракции: после первого дробления раковин и после второго дробления. Отходы, получаемые после первого дробления, состоят в основном из отдельных частей раковин разных форм и размеров, обильно покрытых слизью, и незначительных включений фрагментов туловища, мантии, жабр, кишечника и других органов моллюсков, всего до 70 % общего количества. После второго дробления отходы содержат меньше фрагментов раковин, большая часть приходится на белковую составляющую. На вторую фракцию дробления приходятся остальные 30 % отходов.

Химический состав отходов (после первого дробления): вода 40%; минеральные вещества 49,7; белок 4,5; липиды 0,5; углеводы 2,8 %, после второго дробления: соответственно 76,4, 1,6, 15,6, 2,6 и 3,3 %. В белковой составляющей отходов содержатся все незаменимые аминокислоты. Минеральные вещества, входящие в состав твердой части фракции отходов трубака, представлены в основном кальцием, кроме того, содержатся натрий, магний, калий, железо, цинк и алюминий.

Мидии и гребешок. При культивировании и обработке мидий и гребешка остается значительное количество отходов. Отходы от разделки мидий составляют более 60 %, гребешка — 89 % массы обрабатываемого сырья. При сортировании товарных моллюсков образуется до 5 % отходов. Химический состав сухих отходов от переработки мидий: вода 7 %; минеральные вещества 47,6; общий азот 1,1 %, гребешка: вода 0,5 %; минеральные вещества 55,3; белок 0,1 %. Минеральные вещества в отходах представлены в основном кальцием. Кроме того, в мясной части отходов содержатся оксиды натрия и калия, магний, железо, алюминий, цинк. Химический, а также качественный состав сухих отходов мидий и гребешка позволяет сделать вывод о высокой кормовой ценности этого сырья и о возможности использования его для производства кормовых добавок.

Морские ежи. На пищевые цели используют в основном икру, составляющую в зависимости от сезона лова 4...30 % массы тела животного. Масса неиспользуемых отходов от разделки ежей составляет 70...96 %. Отходы представляют собой неоднородную массу, состоящую из скорлупы, внутренностей (кроме икры) с запахом; свойственным данному объекту, и йода. Минеральные вещества представлены карбонатом кальция, на долю которого приходится 50 % их общей массы. Углеводы составляют 2,4 %, примерно пятая часть приходится на гликоген, массовая доля липидов незначительна и не превышает 0,9 % для внутренностей.

В отходах от разделки морских ежей содержатся все незаменимые аминокислоты, причем в количестве почти в 2 раза больше, чем, например, в мясе минтая. Исследования макроэлементного состава скорлупы морских ежей показали, что преобладающими и важными элементами являются кальций, натрий, магний. Для внутренностей характерно повышенное содержание калия. Отходы от разделки морских ежей имеют некоторую особенность по сравнению с отходами переработки других беспозвоночных. В состав скорлупы морских ежей входят иглы (13,2 % общей массы), содержащие токсичные вещества. Приведенные данные свидетельствуют о возможности получения из морских ежей технических продуктов и продуктов специального назначения.

Ракообразные. Образующиеся при переработке этих объектов отходы имеют органическую полисахаридную основу.

Панцири ракообразных относятся к высокоминерализованным отходам. Массовая доля воды в отходах от разделки ракообразных колеблется от 5,5 (гребенчатая креветка) до 14,3 % (камчатский краб), липидов — от 0,99 (камчатский краб) до 14,75 % (травяной шримс). Суммарная массовая доля общего азота, представленного азотом хитина и азотом белковых и небелковых веществ, изменяется от 4,5 % у краба-стригуна до 7,85 % у антарктического криля. Наименьшее содержание минеральных веществ характерно для отходов от переработки гребенчатой креветки (19,3 %), наибольшее — для отходов переработки камчатского краба (34 %).

Массовая доля хитина в панцирях колеблется от 8,8 % у антарктического криля до 43 % у краба-стригуна. Отходы от переработки антарктического криля отличаются значительным содержанием азотистых веществ, которые представлены полноценными белками (до 80 %). Белки криля содержат весь набор аминокислот и по аминокислотному составу приближаются к белкам животных. Липиды криля состоят

из сложной смеси триглицеридов, фосфатидов, стеролов, свободных жирных кислот и других соединений.

Содержание в отходах полисахаридной основы хитина значительно колеблется в зависимости от вида сырья. Для хитина панциря криля характерно значительное количество белков, липидов, минеральных и других элементов.

Таким образом, ракообразные являются наиболее значимыми в промышленном отношении хитинсодержащими объектами.

При производстве агар-агара после варки остаются отходы водорослей, которые в процессе дальнейшего получения агара не участвуют. На их долю приходится более 40 % массы направляемого на переработку сырья. По химическому составу они являются ценным сырьем, например, для производства кормовых продуктов и удобрений. Химический состав отходов агарового производства: органические вещества 76 %; общий азот 2,3; белковый азот 0,2...8,3; небелковый азот 0,2, клетчатка 40,3; минеральные вещества 24...40 %.

Рыбоперерабатывающие предприятия являются крупными потребителями питьевой воды. В зависимости от мощности предприятия суточное потребление воды достигает 900 м³. После использования в технологических операциях переработки сырья вода, смешиваясь с различными компонентами, превращается в неоднородные жидкие системы (отходы), в которых она служит дисперсионной средой, а дисперсной фазой — поваренная соль, белково-липидный комплекс и другие вещества, содержащиеся в растворенном и нерастворенном виде. Такие водно-белково-липидные системы также можно рассматривать как вторичные сырьевые ресурсы.

Водно-белково-липидные системы в зависимости от их вида можно разделить на три группы. Первая группа — системы после технологических операций (размораживание, разделка и мойка рыбного сырья, промывание измельченной рыбы при производстве рыбного фарша и т. д.). Вторая группа — отработавшие солевые растворы, образующиеся при производстве рыбных полуфабрикатов, кулинарных изделий, соленой рыбы и т. д. Третья группа — рыбные бульоны, образующиеся при прессовании или центрифугировании вареного сырья при получении кормовой рыбной муки, варке и бланшировании рыбы при производстве кулинарных изделий и консервов.

Физико-химический состав водно-белково-липидных систем зависит от вида производства, используемого сырья, применяемого при этом оборудования и нормативов предельно допустимых сбросов веществ в сети городской канализации или водные объекты. Эти системы после каждой конкретной технологической операции и до смешивания их с другими стоками обладают пищевыми и кормовыми свойствами. Наиболее ценными в этом отношении являются отработавшие солевые растворы (тузлуки) и рыбные бульоны.

В отработавших солевых растворах содержится 0,07...36 % белковых веществ и 11,8...12,7 % поваренной соли. Рыбные подпрессовые бульоны содержат соответственно: белковых веществ 3,6...6,1 %; липидов 3,5...9; минеральных веществ 0,9...1,1 %. Кроме того, в состав этих систем входит вода, которая в современных условиях стоит довольно дорого, и для предприятия целесообразно повторное ее использование после очистки.

Углубленное использование вторичных сырьевых ресурсов рыбной промышленности позволит расширить сырьевую базу, уменьшить вредное воздействие отходов, улучшить экологическую обстановку и получить дополнительную продукцию.

4. ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ВТОРИЧНЫХ СЫРЬЕВЫХ РЕСУРСОВ

Переработка вторичных сырьевых ресурсов, основную часть которых составляют отходы производства, — процесс, неразрывно связанный с технологией, поэтому эту проблему решают комплексно, после всестороннего изучения конкретного производства.

Твердые отходы и загрязняющие вещества жидких отходов быстро разлагаются в ходе ферментативных и микробиологических процессов. Разложение этих отходов сопровождается неприятным запахом. Накапливающиеся отходы привлекают насекомых, грызунов и других вредителей. Для поддержания необходимого санитарного состояния предприятия и выполнения требований, связанных с охраной окружающей среды, образующиеся на рыбоперерабатывающем предприятии отходы необходимо ежедневно перерабатывать или вывозить с территории.

Основное направление использования отходов от разделки рыбного сырья — производство продукции пищевого и кормового назначения. Части рыбы (головы, плавники, хвосты) можно использовать в суповых наборах. Кожу рыб направляют на производство кормовой продукции, а также клея и кожевенного сырья. Из пищеварительных органов получают кормовую муку, жир и ферментные препараты.

При производстве консервов отходы составляют 26...67 кг на 1 т обрабатываемого сырья. Наибольшее количество отходов образуется при разделке ставриды, скумбрии и сардины. Разработана технология производства консервов из пищевых отходов (смеси калтычков и приголовков) «Тефтели в томатном соусе», а также консервов типа ухи. При изготовлении консервов первого вида вместо рыбы закладывали 100 % пищевых отходов, а для консервов типа рыбной ухи добавляли 100, 50 и 30 % отходов. Использование бульона, оставшегося после бланширования рыбы при производстве консервов, позволяет увеличить их энергетическую ценность.

Одно из направлений использования рыбных отходов — производство кормовой рыбной муки. Рыбная мука — высокоценный кормовой продукт, который широко используется в виде добавки в животноводстве, птицеводстве и звероводстве. Способы производства рыбной муки: прямая сушка, прессово-сушильный, экстракционный, центрифужно-сушильный, комбинированный. Наибольшее распространение получил прессово-сушильный способ. При использовании этого способа производства рыбной муки образуются отходы — технический рыбий жир и подпрессовые бульоны, которые также можно утилизировать.

Рыбные отходы с низким содержанием липидов можно использовать для производства кормовых рыбных гидролизатов. Процесс проводят с добавлением воды и препарата протеолитического фермента (фицин, папаин, трипсин, панкреатин, бромелин). После гидролиза белковую суспензию разделяют (например, фильтрацией) на твердую и жидкую фазы. Жидкую фазу пастеризуют и направляют на сушку.

При получении препарата «Витамин А в жире» способом мягкого щелочного гидролиза в качестве отходов производства остается нижний водно-белковый слой гидролизата, представляющий собой смесь щелочного раствора с белками. Гидролизат направляют на обработку в жируловитель для дополнительного отделения остатков жира.

Белково-кормовую пасту готовят различными способами: осаждением белковых веществ, нейтрализацией и подкислением гидролизата. Полученный продукт упаривают при 55...60 °С в течение 2 ч до массовой доли воды в пасте не более 65 %. Массовая доля протеина в белково-кормовой пасте должна составлять не менее 20 %. Далее продукт фасуют в бочки, маркируют и хранят в чистых сухих помещениях при температуре не выше 10 °С.

Большую ценность представляют малоиспользуемые отходы от переработки ракообразных, двустворчатых, брюхоногих моллюсков и иглокожих, а также от

переработки водорослей. Например, при переработке отходов трубача получают кормовые продукты — концентраты. Технологическая схема производства этих продуктов включает в себя следующие основные операции: подготовку сырья (мойка, стекание, дробление), деминерализацию (раствором соляной кислоты) и отдельную обработку плотной части и солянокислого гидролизата.

Полученные концентраты подразделяют на три вида в зависимости от содержания в них белка и минеральных веществ. Белковые — не менее 45 % белка, не более 45 % минеральных веществ; белково-минеральные — 35 % белка, 60 % минеральных веществ; минеральные — 15 % белка, 80% минеральных веществ. В концентратах присутствуют незаменимые аминокислоты, сумма которых может достигать 35...40 % общего количества аминокислот. Массовая доля липидов в концентратах составляет 5 %. Из микроэлементов в них содержатся натрий, калий, магний и др.

Преципитат содержит белка не менее 5 %, минеральных веществ не более 95 %. Массовая доля фосфора должна быть не менее 40 %, кальция — не менее 25 %. Ценность преципитатов как кормовой добавки обусловлена содержанием в них жизненно важных макро- и микроэлементов.

Отходы от переработки беспозвоночных и водорослей можно использовать в комбинации с рыбным сырьем. При этом получают кормовые продукты с высоким содержанием белковых и минеральных веществ.

Отходы от разделки криля, креветки и краба представляют собой сырье, содержащее хитин и большое количество белковых веществ. При обработке хитинсодержащего сырья разбавленными растворами кислот и щелочей получают хитин. Предварительная деминерализация сырья позволяет обеспечить более свободный доступ раствора щелочи к белкам. Целесообразнее вначале обрабатывать раствором соляной кислоты объекты с высоким содержанием минеральных веществ, например панцирь крабов.

Использование водорослевых остатков, образующихся при получении агар-агара, дает возможность получить ценные добавки в рационы сельскохозяйственных животных. Для водорослевых отходов агарового производства характерно высокое содержание минеральных веществ.

Водорослевые отходы тщательно промывают горячей водой для удаления возможных загрязнений. Затем, после удаления излишков воды, отходы обрабатывают соляной кислотой. После удаления гидролизата отходы промывают до нейтральной реакции промывных вод, излишки воды удаляют и массу направляют на высушивание. Сухие водорослевые отходы измельчают и получают кормовую добавку со следующим химическим составом: воды не более 18 %; общего азота 4...5; минеральных веществ 4...5; небелковых веществ 1 %. Порошок содержит 18 аминокислот, причем на долю незаменимых приходится до 40 %. Среди незаменимых аминокислот присутствуют дефицитные для организма животных аминокислоты: метионин — 3,4 %, триптофан — 0,8, лизин — 6,7, цистин — 3,5 %; кроме того, макро- и микроэлементы: кальций — 0,6 %, магний — 0,05, железо — 0,09 % и др. Кормовой порошок содержит клетчатки до 30 % и легкогидролизуемых полисахаридов около 20 %.

В ТИНРО-Центр разработана технология получения кормовых гидролизатов из отходов агарового производства, которая предусматривает гидролиз 8%-й соляной или серной кислотой при соотношении 1: 10. Гидролизат представляет собой темно-коричневую жидкость с карамельно-грибным запахом и содержанием протеина до 20 % (жидкого продукта). В гидролизате содержится полный набор незаменимых аминокислот — лизин (0,7 %), цистин (0,3 %), метионин (0,2 %) и др.

При производстве кулинарной жареной продукции и консервов в томатном соусе рыбу обжаривают в растительном масле. При длительном нагревании масла в

рыбообжарочных печах накапливаются продукты окисления и полимеризации. Эти процессы ускоряют переход в масло рыбьего жира, в котором окислительные реакции протекают с большой скоростью. Для сокращения отходов масла (вследствие окисления) его очищают в сепараторе. Горячее масло центробежным насосом перекачивается из печи в масляный бак, установленный на площадке выше уровня сепаратора. Масло и вода температурой 80...90 °С самотеком поступают в воронку сепаратора, в котором установлена сетка для задерживания крупных примесей. Соотношение воды и масла при сепарировании устанавливают в зависимости от степени загрязненности масла. Использование сепаратора позволяет сократить расход масла и пара для обжаривания, так как почти отпадает необходимость очистки теплообменников печей от нагара.

Как уже отмечалось, одним из направлений использования вторичных сырьевых ресурсов является переработка водно-белково-липидных систем, образующихся на рыбоперерабатывающих предприятиях. Переработка водно-белково-липидных систем заключается в их очистке и повторном использовании или концентрировании растворенных в них компонентов. Способы очистки и концентрирования водно-белково-липидных систем разнообразны. Выбор конкретного способа зависит от характера составных частей системы. При выборе способа очистки учитывают физические и химические свойства среды, размеры разделяемых частиц, стоимость оборудования, эксплуатационные расходы и т. д.

Для очистки отработавших водно-белково-липидных систем на предприятиях применяют механический, физико-химический, электрохимический, биологический и мембранный способы разделения.

Механический способ применяют для удаления нерастворимых примесей, для этого используют решетки, сита, песколовки, отстойники, фильтры и т.д. Этот способ не обеспечивает полной очистки жидкостей, и его используют для предварительной очистки.

Из физико-химических способов очистки наибольшее распространение получили адсорбция и сорбция, а также коагуляция и флотация совместно с отстаиванием и фильтрованием. Эти способы используют для удаления из водно-белково-липидных систем веществ, находящихся в них коллоидных растворов и эмульсий.

При коагуляции обычно применяют сульфат алюминия и сульфат трехвалентного железа. К серьезным недостаткам реагентной очистки воды с применением минеральных коагулянтов относятся значительный расход дефицитных реагентов и сложность их обработки.

Процесс коагуляции загрязнений интенсифицируют путем внесения в систему вместе с коагулянтом высокомолекулярных веществ (флоккулянтов), принадлежащих к классу естественных или искусственных полимеров. Применяют два типа флоккулянтов—неионные и ионные (катионные, анионные). Неионные и анионные флоккулянты эффективны лишь в присутствии минеральных коагулянтов.

Флотация основана на способности пузырьков газа, введенного в обрабатываемую систему, закрепляться на находящихся в ней частицах и затем подниматься вместе с ними на поверхность жидкости. Степень удаления частиц и соответственно степень очистки системы тем выше, чем больше в ней пузырьков газа и чем они крупнее.

Электрохимический способ очистки водно-белково-липидных систем включает в себя методы электрофлотации и электрокоагуляции. Несмотря на некоторые преимущества, присущие электрохимическому способу, он неэкономичен из-за повышенного расхода электроэнергии.

Биологическая обработка водно-белково-липидных систем заключается в воздействии на них микроорганизмов. На основных этапах очистки этих систем или сточных вод получают воды, очищенные от неорганических загрязнений. Далее их подвергают окончательной обработке — биологической очистке — в специальных устройствах (аэротенках, биофильтрах, биотенках и т. д.).

Микроорганизмы могут усваивать органические вещества как в присутствии кислорода воздуха (аэробные микроорганизмы), так и при его отсутствии (анаэробные микроорганизмы). Для обеспечения достаточно интенсивной биологической обработки вод в очистных сооружениях необходимо создавать условия, благоприятствующие жизнедеятельности микроорганизмов. При температуре 10...30 °С вода в очистных сооружениях должна иметь нейтральную или слабощелочную реакцию; содержание в ней солей, в том числе поваренной соли, не должно превышать 0,2 %. После очистки и дезинфекции осветленную воду выпускают в естественный водоем, а образующийся активный ил утилизируют.

Например, для рыбоперерабатывающего предприятия, потребляющего до 600 м³/сут воды, разработан проект очистных сооружений. Схема очистки двухступенчатая — отстаивание и флотация. Проектом предусмотрены три варианта очистных сооружений. В первом варианте очистка осуществляется в осветлителях-перегнивателях и флотаторах, во втором — в жироловках и флотаторах, в третьем — в жироловках и флотационных машинах пенной сепарации.

По первому варианту сточные воды по напорному трубопроводу поступают в гидроциклоны, а затем подаются в осветлители-перегниватели. В осветлителях с естественной аэрацией осаждаются взвешенные частицы и всплывает жиромасса. Осветленные сточные воды направляются на флотационную установку, которая состоит из флотатора и напорного резервуара со струйной аэрацией. Установка работает с рециркуляцией очищенной воды. Очищенные стоки через резервуар очищенной воды сбрасываются в бытовую сеть предприятия и далее в городские очистные сооружения.

Рассмотренные способы очистки водно-белково-липидных систем предназначены либо для первичной очистки, либо для обработки жидких систем на очистных сооружениях предприятия.

Перспективным для очистки, разделения, концентрирования водно-белково-липидных систем представляется мембранный метод, основанный на баромембранном разделении — микрофильтрации, ультрафильтрации, обратном осмосе. Преимущество баромембранного разделения по сравнению с другими способами разделения систем состоит в том, что оно протекает без энергоемких фазовых переходов при невысокой температуре, что особенно важно при обработке термолабильных продуктов. Кроме того, этот способ относительно прост. Основным рабочим органом оборудования для проведения процесса разделения в качестве фильтрующих перегородок служат полупроницаемые мембраны.

Преимуществом баромембранного разделения является то, что при очистке (использованных солевых растворов, воды после различных технологических операций) или концентрировании (подпрессовых бульонов или других белковых систем) получают продукты кормового назначения без смешивания этих систем с общим производственным стоком предприятия. Кроме того, при этом разделяемые системы очищаются от микрофлоры. Очистка, например, солевых растворов, образующихся после посола рыбы, позволяет многократно использовать их в технологическом цикле и снизить нагрузку на очистные сооружения предприятий.

При очистке водно-белково-липидных систем мембранным способом обеспечивается более полный возврат ценных органических и минеральных веществ в

производство, чем при остальных способах очистки; создается реальная возможность организовать замкнутую оборотную технологическую схему снабжения предприятия водой, что, в свою очередь, позволяет сократить удельное водопотребление и водоотведение на рыбообрабатывающих предприятиях, уменьшить продолжительность очистки, снизить потребность в производственной площади.

Таким образом, использование вторичных сырьевых ресурсов рыбной промышленности позволяет значительно расширить сырьевую базу, использовать отходы производства для выработки продукции различного назначения, а также снизить нагрузку предприятий на окружающую среду.

Контрольные вопросы и задания

1. Что такое используемые отходы? 2. Что такое неиспользуемые отходы? 3. Что такое безвозвратные отходы? 4. Что такое технологические потери? 5. Как классифицируют вторичные сырьевые ресурсы и отходы? 6. Что входит в состав отходов от разделки рыбы? 7. Что входит в состав отходов от разделки нерыбных объектов? 8. Назовите основные направления переработки вторичных сырьевых ресурсов из водных биоресурсов.