

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО РЫБОЛОВСТВУ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
"МУРМАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ"
ЕСТЕСТВЕННО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

**СОВРЕМЕННЫЕ ЭКОЛОГО-БИОЛОГИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ, ТЕХНИКА И ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВ**

МАТЕРИАЛЫ МЕЖДУНАРОДНОЙ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
(Мурманск, 8 апреля 2016 г.)

В двух частях
Часть 2

Мурманск
Издательство МГТУ
2016

УДК 001: [5 + 62](08)

ББК 20 + 3я431

С 56

Редакционная коллегия:

А. М. Ершов, доктор технических наук, профессор;

С. Р. Деркач, доктор химических наук, профессор;

Н. Г. Журавлева, доктор биологических наук, профессор;

Е. В. Шошина, доктор биологических наук, профессор;

П. П. Кравец, кандидат биологических наук, доцент (ответственный за выпуск);

Е. В. Макаревич, кандидат биологических наук, доцент;

В. А. Похольченко, кандидат технических наук, доцент

С 56 Современные эколого-биологические и химические исследования, техника и технология производств : материалы междунар. науч.-практ. конф., Мурманск, 8 апреля 2016 г. : в 2 ч. : ч. 2 / Федер. гос. бюджетное образоват. учреждение высш. проф. образования "Мурм. гос. техн. ун-т". – Мурманск : Изд-во МГТУ, 2016. – 182 с. : ил.

ISBN 978-5-86185-911-0 (общ.)

ISBN 978-5-86185-913-4 (ч. 2)

В сборнике опубликованы доклады участников Международной научно-практической конференции "Современные эколого-биологические и химические исследования, техника и технология производств", которая состоялась 8 апреля 2015 г. в Мурманском государственном техническом университете. Тематика представленных докладов охватывает направления научных исследований в области химических наук, техники и технологии переработки гидробионтов и сельскохозяйственного сырья, технологического и холодильного оборудования пищевых и рыбоперерабатывающих производств.

Издание предназначено для научных, научно-педагогических работников, докторантов, аспирантов, специалистов, ведущих научные исследования по направлениям работы конференции.

УДК 001: [5 + 62](08)

ББК 20 + 3я431

© Мурманский государственный
технический университет, 2016

ISBN 978-5-86185-911-0 (общ.)

ISBN 978-5-86185-913-4 (ч. 2)

СОДЕРЖАНИЕ

ТЕХНИКА И ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ СЫРЬЯ ЖИВОТНОГО И РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ	6
Использование копильного геля в технологии консервов из мелких видов рыб	7
Аллоярова Ю. В., Аллояров К. Б.	
Разработка технологии рыборастительных рубленых кулинарных изделий из недоиспользуемых видов рыб Северного бассейна в условиях измененной атмосферы	11
Бражная И. Э., Тришина Н. А., Грибова О. М., Пономарева М. А., Штенгель О. А.	
Сравнительный анализ двух технологий обогащения масла сливочного черникой. Выявление достоинств и недостатков	17
Гусев Н. А.	
Интенсификация процессов обезвоживания рыбы за счет восстановления влагопроводных свойств объекта обработки	20
Ершов А. М., Ершов М. А.	
Применение метода нечеткого моделирования для оптимизации рецептов рыбных кулинарных изделий специализированного назначения из ската звездчатого	22
Жмайлик В. С., Павлова В. В., Саенкова И. В., Щетинский В. В., Шокина Ю. В.	
Использование растительного сырья в продуктах профилактического назначения	27
Крыжова Ю. П.	
Обоснование параметров гомогенизации сырья в технологии пастообразных продуктов	34
Лебская Т. К., Менчинская А. А.	
К вопросу о переработке двустворчатого моллюска <i>mya arenaria</i> на пищевые цели	40
Луцык П. В. Кравец П. П. Шокина Ю. В.	
Создание нового формованного малосолёного продукта с использованием филе путассу и растительных добавок	44
Мищенко В. В., Гроховский В. А.	
Исследования пресервов из филе скумбрии с добавлением икорно-масляной заливки в процессе хранения.....	48
Молчановский И. А., Гроховский В. А., Майорова А. А.	
Разработка нового вида структурированного рыбного продукта	53
Николаев Д. А., Дубровин С. Ю., Куранова Л. К.	
Использование новых видов заливок на основе полисахаридов в технологии консервов	59
Николаенко О. А., Куранова Л. К., Кучина Ю. А., Воронько Н. Г.	
Разработка режима пастеризации полуконсервов "Паштет из путассу, овощей и фукуса"	65
Николаенко О. А., Куранова Л. К., Темиржанова К. С.	

Обоснование применения глубокого замораживания в технологии кулинарной продукции специализированного назначения из ската звездчатого	70
Павлова В. В., Саенкова И. В., Жмайлик В. С., Шокина Ю. В.	
Использование инфракрасного излучения в технологии производства рыбы горячего копчения	75
Полонская Д. А., Ершов М. А., Вотинов М. В.	
Разработка рецептуры фаршевых консервов специализированного назначения из ската звездчатого	79
Райбулов С. П., Шокина Ю. В.	
Исследования технoхимических характеристик и показателей безопасности скумбрии японской "нового воспроизводства"	84
Селиванчик С. А., Чупикова Е. С.	
Использование сырьевых ресурсов Арктики в кормлении птицы	90
Титова С. А., Куранова Л. К.	
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ И ХОЛОДИЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ПИЩЕВЫХ И РЫБОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРОИЗВОДСТВ	97
Экспериментальная установка для исследования процесса комбинированного бланширования	98
Астрамович В. Л., Голубева О. А.	
Теоретические и практические основы процесса измельчения с использованием поршневого экструдера	103
Голубева О. А., Греков Е. О.	
Исследование процесса тузлучного посола рыбы с применением взвешанного слоя	107
Дьяков А. В., Глазунов Е. А.	
Устройство экспресс-очистки тузлука	110
Тепляшина С. И., Иваней А. А.	
Повышение эффективности процесса обработки кальмара в копильно-сушильном и консервном производствах	114
Тихонова П. А., Похольченко В. А.	
Исследование изменения теплоемкости и теплопроводности молока в расширенном диапазоне температур	119
Федьшена О. М., Голубева О. А.	
К вопросу о разработке аппаратно-программного комплекса для моделирования непрерывного процесса дымогенерации с ИК-энергоподводом	122
Шокина Ю. В., Аллюяров К. Б., Шокин Г. О.	
Коррекция обобщенной зависимости для определения коэффициента теплоотдачи при охлаждении рыбы во взвешенном слое	126
Шутов А. В., Глазунов Е. А.	

ХИМИЯ	131
Оценка содержания консервантов в слабосоленом филе рыб семейства лососевых (<i>Salmonidae</i>) промышленной выработки	132
Васипов В. В., Выговтов А. А.	
Синтез смешанновалентных соединений цветных металлов на основе соли Шевреля	138
Чалая Е. А., Васёха М. В.	
Молекулярная рефракция некоторых химических связей	143
Гладченко Д. В., Путинцев Н. М.	
Термические свойства хондроитина сульфатов, хитина и хитозана, выделенных из морских гидробионтов	148
Долгопятова Н. В., Кучина Ю. А., Новиков В. Ю., Коновалова И. Н., Путинцев Н. М., Принцева М. Ю.	
Свойства желатины из кожи северных рыб в зависимости от условий получения	153
Колотова Д. С., Кучина Ю. А., Деркач С. Р.	
Совершенствование технологии получения хондроитина сульфата из хрящевой ткани северного ската	157
Кучина Ю. А., Новиков В. Ю., Кесарев К. А., Коновалова И. Н., Долгопятова Н. В.	
Разработка и валидация методик анализа (контроля качества) слоевищ фукуса пузырчатого (<i>Fucus vesiculosus</i> L.)	163
Облучинская Е. Д., Горшенина Е. В.	
Кислотное деацетилирование креветочного хитозана	170
Слюдова А. Е.	
Коллоидно-химические свойства (био)полиэлектролитных комплексов хитозан-желатина в кислой среде	175
Соколан Н. И., Воронько Н. Г., Кучина Ю. А., Деркач С. Р.	

**ТЕХНИКА И ТЕХНОЛОГИИ
ПЕРЕРАБОТКИ СЫРЬЯ ЖИВОТНОГО
И РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ**

Использование коптильного геля в технологии консервов из мелких видов рыб

Аллоярова Ю. В., Аллояров К. Б. (г. Мурманск, ФБГОУ ВПО "Мурманский государственный технический университет", кафедра технологий пищевых производств, e-mail: uma_88@list.ru, alloyarovkb@mstu.edu.ru)

Аннотация. Разработан и апробирован состав коптильного геля, используемого для получения полуфабриката для консервов "Мойва копченая в масле". Исследовано влияние концентрации фенолов и крахмала на органолептические показатели консервов. Установлены оптимальные значения коптильной жидкости и крахмала в коптильном геле, обеспечивающие высокие органолептические показатели качества консервов. Проведена оценка показателей качества и безопасности рыбных консервов.

Abstract. The composition of the smoking gel used to produce semi-finished products of canned "Capelin smoked in oil" was developed and tested. The influence of phenols and starch on sensory characteristics of canned food was researched. The optimal amount of smoking fluid and starch in the smoking gel, providing a high organoleptic quality of the canned food was set. The estimation of quality and safety indicators of canned fish was carried out.

Ключевые слова: бездымное копчение, коптильный гель, мойва, консервы копченые в масле, безопасность продукции.

Key words: smokeless smoking, smoking gel, capelin, canned and smoked food in oil, safety of product.

Копчение представляет собой вид тепловой обработки продукта, придающий ему характерный вкус, аромат и цвет, и оказывающий консервирующее действие. Различают традиционное дымовое копчение дымовоздушной смесью и бездымное, при котором полуфабрикат обрабатывают коптильным препаратом.

Способы бездымного копчения, имея преимущества перед дымовым (отсутствие дымогенераторов, более безопасный готовый продукт и т. д.), требуют интенсификации процесса приобретения полуфабрикатом "копченого цвета". Для решения проблемы формирования колера ранее учеными МГТУ (под руководством А. М. Ершова) было предложено применять коптильный гель при производстве консервов из сайки и морского петуха. Обязательной составляющей коптильного геля является пищевой полимер крахмал, имеющий нейтральный вкус. В процессе стерилизации пленка коптильного геля на поверхности рыбы карамелизуется, и полуфабрикат приобретает красивый золотистый цвет, вкус и запах копчености. При этом сохраняется сочность рыбы, так как пленка на поверхности обрабатываемого полуфабриката препятствует удалению излишней влаги из продукта [1, 2, 3].

Таким образом, целью данной работы явилась разработка технологии приготовления консервов из мелкой рыбы, на примере мойвы, с использованием коптильного геля.

Для достижения поставленной цели были определены следующие задачи:

- исследование влияния концентрации коптильной жидкости и крахмала на показатели качества консервов "Мойва копченая в масле";
- разработка рецептуры коптильного геля, используемого в технологии консервов "Мойва копченая в масле";
- определение показателей качества и безопасности консервов, изготовленных с использованием коптильного геля.

Для приготовления коптильного геля использовали картофельный крахмал и коптильную жидкость AntonioSilver, разработанную учеными МГТУ. В коптильной жидкости массовая доля фенольных соединений составляет 29,9 мг/100 гр [4].

Для решения поставленной цели нами была изготовлена партия консервов с различными концентрациями коптильной жидкости (25, 50, 75, 100 %) и крахмала (1; 1,5; 2 %). Консервы были изготовлены на основе технологии приготовления консервов "Мойва копченая в масле" [5,6]. Концентрации выбирали исходя из результатов, ранее полученных учеными кафедры ТПП [1]. При исследовании влияния концентраций коптильной жидкости и крахмала на показатели качества консервов "Мойва копченая в масле" выяснили, что при концентрации коптильной жидкости 100 % уровень качества оказался низким, консервы имели вкус горечи и темно-коричневую поверхность.

Для определения оптимальной дозировки коптильного препарата и крахмала в коптильном геле была составлена серия экспериментов, с помощью метода математического планирования. Роль влияющих факторов, определяющих состав коптильного геля, выполняли: X_1 – концентрация фенолов в пересчете на гваякол, %, X_2 – концентрация крахмала, %. Область факторного пространства была ограничена следующими значениями: по X_1 – от 0,0075 до 0,03 %, по X_2 – от 1 до 2 %. Функцией отклика Y был выбран уровень качества консервов.

При компьютерной обработке математической модели было получено следующее уравнение регрессии:

$$Y = 32.49 + 3388.35 \times X_1 + 39.87 \times X_2 - 92340.74 \times X_1^2 - 327.6 \times X_1 \times X_2 - 10.38 \times X_2^2.$$

Анализ полученных данных показывает, что факторы концентрации копильной жидкости и крахмала оказывают большое влияние на качество готовой продукции.

Для определения оптимума данной функции установили характер поверхности отклика. Графическая интерпретация модели наглядно показывает область искомого оптимума, конкретные значения которого составляют $X_1 = 0,016 \%$, $X_2 = 1,7 \%$.

Готовая продукция, приготовленная по расчетным оптимальным параметрам процесса, имела хорошие органолептические показатели, выраженный вкус и цвет, характерные для консервов из копченой рыбы.

Данная технология позволяет получить продукты с меньшим содержанием бенз(а)пирена, нитрозаминов и фенолов, что соответствует современным требованиям безопасности продуктов питания. Стоит отметить, консервы, изготовленные по данной технологии безопасны, так как содержание вредных веществ, в частности бенз(а)пирена менее $0,0001$ мг/кг.

В ходе проделанных работ был разработан и апробирован состав копильного геля, используемого для получения полуфабриката для консервов "Мойва копченая в масле". Исследовано влияние концентрации фенолов и крахмала на органолептические показатели консервов. Установлены оптимальные значения копильной жидкости и крахмала в копильном геле, обеспечивающие высокие органолептические показатели качества консервов. Проведена оценка показателей качества и безопасности рыбных консервов. Экспериментально подтверждено, что по содержанию бенз(а)пирена (менее $0,0001$ мг/кг,) консервы соответствуют современным требованиям безопасности продуктов питания.

На способ приготовления консервов из мойвы была оформлена заявка на патент РФ.

Библиографический список

1. Николаенко, О. А., Руснак С. В. Разработка технологии консервов из малоценных пород рыб с использованием копильного геля.
2. Шокина, Ю. В., Ершов А. М., Перетрухина И. В., Обухов А. Ю. Изучение диффузии копильных компонентов дымовоздушной смеси, вырабатываемой ИК-дымогенератором, в технологии производства подкопченной рыбы в биополимерной пленке // Вестник МГТУ. – 2014. – Т. 7. – № 3. – С. 485–493.

3. Мезенова, О. Я., Шендерюк В. И., Альшевский Д. Л. Способ приготовления рыбы холодного копчения. Патент RU № 2093035 С1, опубл. 20.10.1997.

4. Никонова, А. С. Совершенствование процесса получения коптильной жидкости с применением ультразвука [Текст] : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.18.12 / Никонова Антонина Сергеевна. – Мурманск, 2015. – 22 с.

5. Николаенко, О. А., Куранова Л. К., Уманец Ю. В. Разработка технологии консервов из мойвы с использованием холодного копчения. "Наука и образование – 2012". Мат. междунар. науч.-техн. конф., Мурманск, 2–6 апреля 2012 г., Мурманск : МГТУ, 2012. – С. 694–697.

6. Аллюрова, Ю. В., Николаенко О. А., Куранова Л. К., Семёнов Б. Н. Использование мойвы для изготовления консервов из полуфабриката холодного копчения и оценка качества готового продукта // Вестник МГТУ. – 2013. – Т. 16. – № 4. – С. 631–637.

Разработка технологии рыбораствительных рубленых кулинарных изделий из недоиспользуемых видов рыб Северного бассейна в условиях измененной атмосферы

Бражная И. Э., Тришина Н. А., Грибова О. М., Пономарева М. А., Штенгель О. А. (г. Мурманск, ФБГОУ ВПО "Мурманский государственный технический университет", кафедра технологий пищевых производств, e-mail: *brain67@mail.ru, trishina_n@list.ru*)

Аннотация. Представлена технология рыбораствительных рубленых кулинарных изделий из недоиспользуемых видов рыб Северного бассейна в условиях измененной атмосферы с внесением растительных компонентов (бурая водоросль *Laminaria* и мука амаранта), результаты математического моделирования тепловой обработки полуфабриката.

Abstract. The technology ryborastitelnyh chopped culinary products from unused fish species of the North Basin in measurable terms, the Joint atmosphere with the introduction of plant components (kelp *Laminaria* and amaranth flour), the results of mathematical modeling of the thermal obrabot-ki semifinished product.

Ключевые слова: технология, рыбораствительные рубленые кулинарные изделия, недоиспользуемые виды рыб Северного бассейна, условия измененной атмосферы.

Key words: technology, minced fish with vegetables culinary products, unused fish species of the North Basin, the conditions of the changed atmosphere.

Среди выявленных тенденций совершенствования технологии обработки рыбного сырья наиболее эффективным является производство рыбных полуфабрикатов [1, 2]. Перспективным направлением является разработка нового ассортимента рыбной кулинарной продукции с использованием растительных компонентов. Научный подход к разработке ингредиентного состава и совершенствование технологии таких продуктов позволят обогатить рационы питания биологически полноценным белком, биодоступным органическим йодом, пищевыми волокнами, витаминами и минеральными веществами, обеспечить экономическую доступность готовой продукции для всех категорий населения [3]. Использование таких видов рыб как путассу, сайка позволит использовать водные биологические ресурсы в полном объеме, а внесение растительных компонентов будет способствовать расширению ассортимента кулинарной продукции из этих видов рыб [4]. Для сохранения полезных свойства полуфабрикатов в работе была использована технология "Sous-vide". Технология "Sous Vide" – это приготовление в вакуумной упаковке при низких температурах с последующим быстрым охлаждением и регенерацией. Данная техно-

логия способствует получению продукции высокого качества, сокращению потерь при тепловой обработке и увеличению сроков годности. Технология приготовления блюд в вакуумной упаковке успешно применяется уже много лет, хотя и продолжает оставаться относительно новой. Специалисты рассматривают процесс вакуумирования как одну из важнейших инноваций в технологии приготовления блюд за последние двадцать лет. В вакууме продукты существенно дольше сохраняют вкус, аромат и полезные микроэлементы [5].

В ходе анализа ассортиментной политики крупных торговых сетей г. Мурманска, таких как "Торговый дом "Евронорд", "Магнит", "СитиГурме", было установлено, что рыбные рубленые замороженные полуфабрикаты занимают малую долю рынка (рисунок 1–3). На долю мясных полуфабрикатов приходится в среднем от 65 % до 83 %, овощных от 7 % до 15 %. При этом в торговой сети "Магнит" овощные полуфабрикаты не представлены. На долю рыбных полуфабрикатов приходится в среднем от 10 % до 35 %. Это позволяет сделать вывод о необходимости развития данного сегмента кулинарных изделий.

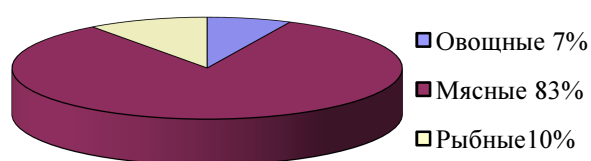


Рисунок 1 – Диаграмма сегментов рынка замороженных рубленых полуфабрикатов сети магазинов "Торговый дом "Евронорд"

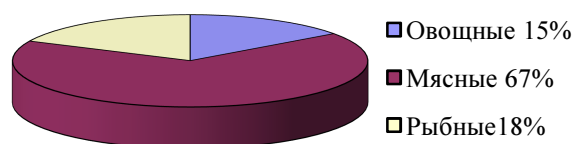


Рисунок 2 – Диаграмма сегментов рынка замороженных рубленых полуфабрикатов сети магазинов "СитиГурме"

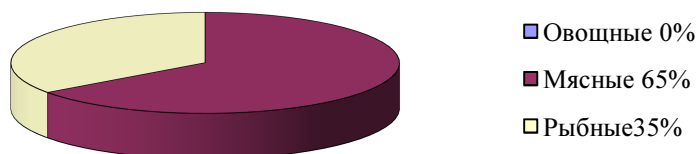


Рисунок 3 – Диаграмма сегментов рынка замороженных рубленых полуфабрикатов сети магазинов "Магнит"

В ходе работы были разработаны технологии производства полуфабрикатов кулинарных изделий с внесением ламинарии и муки амаранта в условиях измененной атмосферы. Рецептура изделий разработана на кафедре технологий пищевых производств в ходе ранее выполненных экспериментальных работ [6, 7]. Для решения задачи оптимизации теплового режима обработки рубленых изделий с ламинарией был разработан план двухфакторного экспе-

римента [8, 9]. Функцией отклика являлась обобщенная численная характеристика качества котлет рыбных Y , включающая значения органолептических показаний Y_1 , значение усилия реза Y_2 , [10, 11, 12]. Статистическая обработка результатов проводилась методом нелинейной регрессии с помощью компьютерной программы Datafit 9.0 [8, 9]. Реализация плана эксперимента и обработка полученных данных позволила получить следующее уравнение регрессии

$$Y_{\text{общ}} = -5,36 + 0,17x_1 - 0,00121 \cdot x_1^2 + 0,71 \cdot x_2 + 0,58 \cdot x_2^2. \quad (1)$$

Максимальные значения $Y_{\text{общ}}$ находится при следующих значениях переменных: $x_1 = 70$ °С; $x_2 = 37$ минут.

Таким образом, используя полученное уравнение регрессии, можно прогнозировать общий уровень качества готового продукта в зависимости от изменения технологических режимов. Изменение продолжительности обработки в меньшей степени влияет на качество изделий, изменение температуры оказывает большее влияние. При увеличении температуры обработки до 70 °С улучшает качество продукции, при дальнейшем увеличении температуры качество резко снижается. Согласно уравнения регрессии (1), рекомендованная температура обработки полуфабриката в условиях измененной атмосферы составляет 70 °С, а продолжительность 37 минут. Установленный с помощью математической модели тепловой режим позволил получить готовый продукт с высокими органолептическими свойствами. Определение органолептических показателей качества продукта, приготовленного по центральному и уточненному режимам, было осуществлено с помощью балльной шкалы [13]. Результаты представлены в виде сенсорных профилей. В ходе анализа результатов органолептических исследований (рисунок 5) было установлено, что образец, приготовленный по уточненному режиму, обладает более нежной консистенцией, чем образец, приготовленный по центральному режиму.

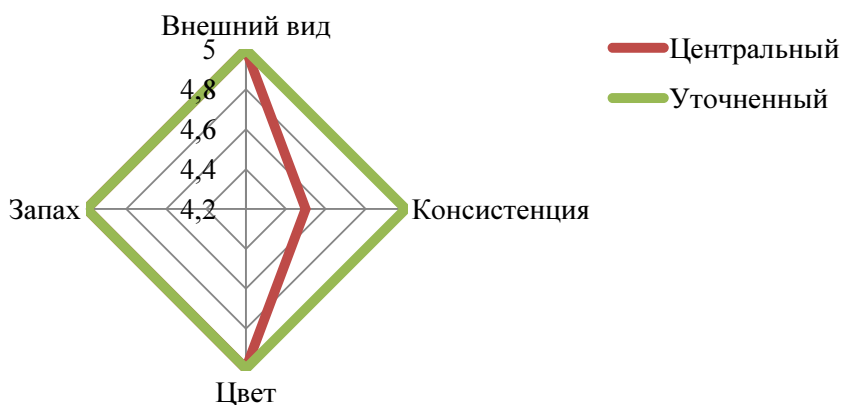


Рисунок 5 – Профилограмма образцов

Для нахождения оптимального технологического режима производства рыбных рубленых полуфабрикатов с внесением муки амаранта в условиях измененной атмосферы так же был разработан план двухфакторного эксперимента. Условия проведения экспериментальных работ аналогичны изложенным выше. Реализация плана эксперимента и обработка полученных данных позволила получить следующее уравнение регрессии, адекватно описывающее оптимальный тепловой режим производства полуфабрикатов рыбных рубленых изделий по технологии "Sous-vide".

$$Y = -7,15 + 0,18 \cdot x_1 - 1,06 \cdot 10^{-3} \cdot x_1^2 + 2,113 \cdot x_2 - 2,013 \cdot x_2^2. \quad (2)$$

Решив уравнение 2, были определены близкие к оптимальным значения: температура обработки – 85 °С, продолжительность воздействия – 30 минут. Таким образом, используя полученное уравнение регрессии, можно прогнозировать общий уровень качества готового продукта в зависимости от изменения теплового режима обработки. В результате изучения органолептических показателей центрального образца и образца, произведенного по уточненному режиму, согласно уравнения регрессии 2 было установлено, что увеличение температуры воздействия позволяет получить полуфабрикат с более плотной консистенцией, который хорошо сохраняет форму после вскрытия упаковки, при этом нежность и сочность также были лучше, чем у центрального образца. Внешний вид полуфабрикатов в полимерной пленке был одинаков, и видимых отличий установлено не было. Результаты дегустационной оценки приведены на рисунках 6, 7 в виде сенсорных профилей.

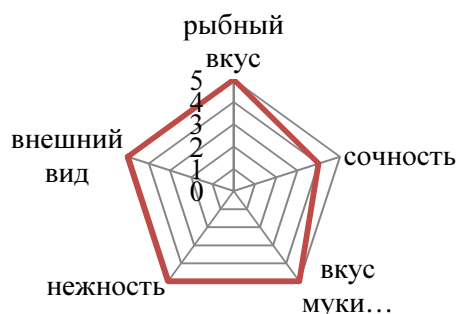


Рисунок 6 – Профилограмма
центрального образца

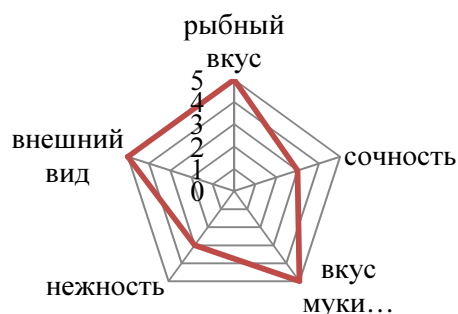


Рисунок 7 – Профилограмма
уточненного образца

Таким образом, в ходе работы были проведены маркетинговые исследования рынка замороженных и охлажденных полуфабрикатов и кулинар-

ных изделий в крупных торговых сетях г. Мурманска, изучены разработанные на кафедре технологий пищевых производств технологии производства рыбных рубленых изделий с ламинарией и мукой амаранта; разработана технология и тепловой режим приготовления рыбных рубленых полуфабрикатов с растительными компонентами в условиях измененной атмосферы.

Библиографический список

1. Харенко, Е. Н. Нормирование – основа рационального использования сырья / Е. Н. Харенко // Материалы отраслевого совещания руководителей рыбохозяйственных предприятий и технологических служб по повышению качества выпускаемой продукции. – М., 2000. – С. 23–30.

2. Харенко, Е. Н. Рациональное использование рыбных запасов / Е. Н. Харенко [и др.] // Рыбное хозяйство. – 1999. – № 4. – С. 47–50.

3. Григоренко, С. Н. Рыборастительные фарши как многофункциональные продукты питания / С. Н. Григоренко, Т. Н. Эксюзьян ; Кубан. гос. технолог. ун-т // Изв. вузов. Пищ. технология. – 2004. – № 2–3. – С. 126–127.

4. Гроховский, В. А. Разработка новых технологий из малорентабельных видов рыб Северного Бассейна / В. А. Гроховский // Рыб. пром-сть. – 2004. – № 3. – С. 24–25.

5. Лукин, Д. А. Разработка технологии горячих рыбных блюд в вакуумной упаковке / Д. А. Лукин, М. Ю. Тамова // Инновации в индустрии питания и сервисе: Электронный сборник материалов I Международной научно-практической конференции, посвященной 30-летию кафедры технологии и организации питания, 19–21 сентября 2014 г. – Краснодар: Изд. КубГТУ, 2014. – С. 23–24.

6. Бражная, И. Э. Технология рыбных рубленых изделий с мукой амаранта из малорентабельных объектов промысла Северного бассейна // И. Э. Бражная, О. М. Грибова, В. В. Корчунов // Рыбное хозяйство, 2015. – № 1 – С. 116–119.

7. Тришина, Н. А. Технология производства полуфабриката рыбных рубленых изделий с использованием малорентабельного сырья Северного бассейна и ламинарии / Н. А. Тришина, И. Э. Бражная, В. В. Беспалова // Рыбное хозяйство, 2013. – № 1. – С. 115–117.

8. Адлер, Ю. П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю. П. Адлер, Е. В. Маркова, Ю. В. Грановский. – М. : Наука, 1976. – 280 с.

9. Решетников, М. Т. Планирование эксперимента и статистическая обработка данных : учеб. пособие. – Томск : изд-во Томс. Гос. ун-та систем управления и радиоэлектроники, 2000. – 200 с.

10. Семенов, Б. Н. Технологические исследования обработки тунца и рыб тунцового промысла / Б. Н. Семенов, А. А. Григорьева, В. И. Жаворонков. – М. : Лег. и пищ. пром-сть, 1981. – 184 с.

11. Чижов, Г. Б. Обобщенные характеристики измельчения мяса при холодильной обработке и хранении / Г. Б. Чижов // Сер. Холодильная промышленность и транспорт : обзор. информ. / ЦНИИТЭИ. – 1976. – № 2. – С. 35.

12. Куранова, Л. К. Разработка инструментальных методов определения реологических показателей качества гидробионтов и фаршевой продукции на приборе "FoodChecker" / Л. К. Куранова // Наука и образование – 2007 [Электронный ресурс] : материалы междунар. науч.-техн. конф., Мурманск, 2 апр. / МГТУ. – Электр. текст. дан. (18Мб). – Мурманск : МГТУ, 2007. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – С. 899. – Гос. рег. НТЦ "Информрегистр" № 0320700491 от 05.03.07.

13. Анализ терминологии сенсорной оценки рыбных продуктов / Т. М. Сафронова [и др.] // Рыб. хоз-во. – 1975. – № 5. – С. 63–66.

Сравнительный анализ двух технологий обогащения масла сливочного черникой. Выявление достоинств и недостатков

Гусев Н. А. (г. Мурманск, ФБГОУ ВПО "Мурманский государственный технический университет", кафедра технологий пищевых производств)

Аннотация. В данной статье рассматриваются две технологические схемы, позволяющие обогатить масло сливочное черникой, с выявлением преимуществ и недостатков.

Abstract. The following article will show two technological schemes of enriching cream butter by a blueberry with all advantages and disadvantages.

Ключевые слова: Масло сливочное, технологическая схема, черника, растительное сырье Крайнего Севера, обогащение.

Key words: Cream butter, technological scheme, blueberry, vegetable raw material of the Far North, the process of enriching.

Сливочное масло является ценным пищевым продуктом, в котором сконцентрирован молочный жир. Кроме жира в масло сливочное частично переходят все составные части сливок: вода, фосфатиды, белки, молочный сахар.

В ходе проведенных маркетинговых исследований, которые проводились путем закрытого письменного анкетирования, был выявлен высокий потребительский спрос на масло сливочное. Масло обладает высокой калорийностью (около 780 ккал), хорошей усвояемостью (до 97 %), а также содержит жирорастворимые витамины А и Е и водорастворимые В₁, В₂, С. Более того, для подтверждения наличия насыщенных жирных кислот в масле сливочном были проведены хроматографические исследования на базе Центра Исследования Сырья и Продуктов МГТУ, в ходе которых были обнаружены кислоты, такие как бегеновая и олеиновая. Исходя из полученной хроматограммы, были рассчитаны концентрации выявленных насыщенных жирных кислот в процентном содержании от массовой доли липидов жирной фракции.

Несмотря на то, что масло сливочное является продуктом высокой пищевой и биологической ценности, оно может являться продуктом, который можно обогатить. Далее, в статье будут приведены доводы, в пользу обогащения масла сливочного черникой.

Хотелось бы начать с того, что на данный момент разработаны две рабочие технологические схемы обогащения масла сливочного растительным сырьем Крайнего Севера, а именно, соком черники и сухим порошком, получаемым из высушенной ягоды.

Изначально планировалось обогащать масло сливочное как черникой, так и вороникой, но, в итоге было решено работать только с черникой, так как вороника обладает стойким специфическим вкусом и имеет крепкую кожуру, которая практически не поддается к пережевыванию. В качестве продукта-обогапителя черника была выбрана по ряду существенных причин. Во-первых, черника является продуктом, обладающим уникальным химическим составом. Например, в соке черники содержатся такие витамины, как: С, В₁, В₆, РР, а также следующие микроэлементы: Са, Сu, Мn, Со, Fe, Ni, К, Na. Более того, в чернике содержится мощный антиоксидант антоциан. Листья черники, так же, богаты аскорбиновой кислотой, эфирными маслами и гликозидами. Подробный химический состав черники представлен в таблице 1 [2].

Таблица 1 – Химический состав черники

Питательные вещества, микроэлементы, витамины на 100 г продукта	Черника садовая "Bluecrop" – <i>Vaccinium corymbosum</i> "Bluecrop"	Черника лесная обыкновенная <i>Vaccinium myrtillus</i> L.
Калорийность	44	44
Белки	1,1	1,1
Вода	86,0	86,0
Жиры	0,6	0,6
Углеводы	7,6	7,6
Моно- и дисахариды	7,6	7,6
Пищевые волокна	3,1	3,1
Органические кислоты	1,2	1,2
Зола	0,4	0,4
Витамин А	1,5	1,7
Витамин В1	0,01	0,04
Витамин В2	0,02	0,03
Витамин С	10,0	0,6
Витамин РР	0,3	0,4
Железо	0,7	0,7
Калий	51,0	51,0
Кальций	16,0	12,0
Магний	6,0	6,0
Натрий	6,0	3,0
Фосфор	13,0	13,0
Цинк	0,16	0,16

Суть первого пути обогащения заключалась в том, что заранее подготовленный и пастеризованный сок черники вносился в традиционную технологию изготовления масла сливочного на этапе взбивания сливок. Это позволяет добиться однородной консистенции конечного продукта. В ходе экспериментов было выявлено оптимальное соотношение сока ягоды к массе обогащаемого продукта, и составила 25г (сок)/ 75г (обогащаемый продукт).

Одним из главных минусов представленного обогащения является то, что в качестве продукта-обогапителя выступает сок, и, как следствие, жирность конечного продукта не соответствует действующему ГОСТ Р 52969-2008 "Масло сливочное. Технические Условия". Исходя из этого, дальнейшей задачей диссертационной работы стал поиск путей получения обогащенного продукта без потери жирности, при условии сохранения всех полезных свойств продукта-обогапителя.

Суть измененной технологической схемы заключается в том, что теперь, в качестве продукта-обогапителя предлагается использовать не сок, а измельченную сухую ягоду. Это сохранит жирность продукта, а так же позволит добавлять продукт-обогапитель в большем объеме, что положительно скажется на химическом составе конечного продукта.

Если говорить о недостатках, то следует упомянуть, что сушка ягод отражается на количественном содержании антоцианов. В таблице 2 указаны температурные режимы и потери антоцианов при сушке [1].

Таблица 2 – Потери антоцианов в зависимости от условий высушивания плодов черники обыкновенной

№	Параметры сушки, °С	Содержание антоцианов в пересчете на цианидин-3-О-глюкозид и абсолютно сухое сырье, %	Потери антоцианов, %
1	+40 ± 2	2,28 ± 0,07	50 ± 2
2	+50 ± 2	2,29 ± 0,07	50 ± 2
3	+60 ± 2	1,96 ± 0,06	58 ± 2
4	+70 ± 2	1,66 ± 0,05	64 ± 2
5	+80 ± 2	1,30 ± 0,04	72 ± 2

Исходя из этого, можно сделать вывод, что температурный режим под номером 1 обеспечивает наилучшую сохранность антоцианов.

Обобщая вышесказанное, можно сказать, что каким бы ни был путь обогащения масла сливочного, конечный продукт будет иметь уникальный химический состав и новые органолептические свойства, что, безусловно, может повлиять на выбор потенциальных потребителей при покупке данного продукта в лучшую сторону.

Библиографический список

1. Куркин, В. А., Рязанова, Т. К. Петрухина И. К. Черника обыкновенная. Современные подходы к стандартизации сырья и созданию лекарственных препаратов. – Самара, 2014. – С. 10.
2. Типсина, Н. Н., Яковчик Н. Ю. Исследования черники. Вестник КрасГау, 2013. – № 11. – С. 283–285.

Интенсификация процессов обезвоживания рыбы за счет восстановления влагопроводных свойств объекта обработки

Ершов А. М., Ершов М. А. (г. Мурманск, ФБГОУ ВПО "Мурманский государственный технический университет", кафедра технологий пищевых производств, e-mail: ershovma@mstu.edu.ru)

Аннотация. В статье рассматривается обоснование интенсификации процессов холодной сушки путем создания условий для перераспределения влаги по толщине объекта обработки с целью минимизации влияния поверхностного слоя, обладающего низкими с плохи влагопроводными свойствами. Предлагаемые пути интенсификации процесса холодной сушки позволяют рационально расходовать электрическую энергию и повысить качество готовой продукции.

Abstract. The proposed method of dewatering reduces the cost of electricity in the production of dried products. Extend the life of smoking and drying facilities at the expense of more efficient use of coolant. Improve product quality by reducing the effects of deformation in fish tissues as a result of relaxation.

Ключевые слова: рыба, динамика обезвоживания, диффузия влаги

Key words: curve kinetics of dehydration synthesis, fish, moisture diffusion

Предложенный способ конвективного обезвоживания предназначен для процессов вяления рыбы. Процесс обезвоживания по предлагаемому способу имеет прерывистый характер реализации. Процесс обезвоживания состоит из непрерывной начальной фазы и последующих комбинированных периодов, состоящих из фаз сушки и релаксации влаги. Необходимость применения релаксации обусловлена тем, что по мере обезвоживания поверхностные слои, потерявшие часть влаги, уплотняются. Уменьшаются размеры капилляров для прохода влаги через поверхностные слои. Вблизи поверхности появляется зона, свободная от подавляющей массы влаги, а следовательно, имеющая низкие диффузионные свойства. В результате замедляется процесс обезвоживания всего образца [1, 2]. Применение релаксации позволяет восстановить влагопроводные свойства поверхностного слоя рыбы. Во время релаксации прекращается подача электрической энергии на нагревательные элементы. Снижается скорость циркуляции сушильного агента. В сушильную установку подается воздух более низкой температуры и более высокой относительной влажности, чем сушильный агент. В сушильной установке создаются условия,

сдерживающие внешний массообмен и способствующие релаксации влаги, т. е. к ее перераспределению в толще рыбы. Во время релаксации влага постепенно перемещается от центральных слоев, где обезвоживание еще не наступило, к обезвоженным поверхностным слоям.

По предлагаемому способу на каждом элементарном отрезке переноса влаги происходит обезвоживание и собственная релаксация материала. За счёт проникновения в поверхностную зону внутренней влаги продукта происходит релаксация обезвоженных поверхностных слоев. Появление влаги внутри обезвоженной поверхностной зоны приводит к расклеиванию и расширению капилляров. На следующем отрезке изменения влагосодержания продукт вновь входит в процесс обезвоживания с высокими проводящими свойствами по всему своему объему.

Предлагаемый способ обезвоживания позволяет сократить затраты электрической энергии при производстве вяленой продукции. Увеличить ресурс копильно-сушильных установок за счет более рационального использования теплоносителя. Повысить качество выпускаемой продукции за счет снижения явлений деформации в тканях рыбы в результате применения релаксации.

Библиографический список

1. Элементы теории "пунктирного" обезвоживания в процессах холодного копчения и вяления рыбы / Ю. Т. Глазунов, А. М. Ершов, М. А. Ершов, И. Ю. Селяков, В. А. Аминов // Вестник МГТУ : труды Мурман. гос. техн. ун-та. – Мурманск, 2012. – Т. 15. – № 1. – С. 15–20.
2. Ершов, М. А. Совершенствование методов расчета обезвоживания в процессах холодного копчения и вяления рыбы : дис. ... канд. техн. наук : 05.18.12 / Ершов Михаил Александрович ; Мурман. гос. техн. ун-т. – Мурманск : МГТУ, 2007. – 160 с.

Применение метода нечеткого моделирования для оптимизации рецептур рыбных кулинарных изделий специализированного назначения из ската звездчатого

Жмайлик В. С., Павлова В. В., Саенкова И. В., Щетинский В. В., Шокина Ю. В. (г. Мурманск, ФБГОУ ВПО "Мурманский государственный технический университет", кафедра технологий пищевых производств, e-mail: robendamurmanska@mail.ru, shokinayuv@mstu.edu.ru)

Аннотация. Работа содержит результаты моделирования рецептурного состава новых рыбных кулинарных изделий из ската звездчатого с использованием современного математического аппарата систем с нечетким выводом в программном пакете Matlab. Параметром оптимизации является органолептическая оценка готового изделия.

Abstract. Work contains the results of modeling the composition of the new prescription fish culinary products from thorny skate using modern mathematical systems from the fuzzy inference apparatus in Matlab software. Parameter optimization is the organoleptic evaluation of the finished product.

Ключевые слова: рыбная кулинарная продукция специализированного назначения, скат звездчатый, системы с нечетким выводом, программный пакет Matlab

Key words: thorny skate, fish culinary products of special assignment, fuzzy inference system, a software Matlab

Требованием сегодняшнего дня на любом предприятии в сфере производства пищевой продукции является расширение ассортимента производимой продукции массового потребления и вывод на высококонкурентный рынок новинок на постоянной основе.

Разработка новых продуктов питания становится рутинной работой технологической службы предприятий, требующей планирования. Основной трудностью, с которой сталкиваются специалисты при создании новых продуктов питания, включающих более двух компонентов, является разработка рецептурного состава, удовлетворяющего требованиям одновременно нескольких критериев оптимальности, например, минимальной стоимости сырьевого набора; обеспечения максимальной органолептической оценки готового продукта; обеспечения максимального содержания в продукте физиологически функционального компонента, что особенно важно при производстве продуктов функционального и специализированного питания и др.

При реализации на предприятии одновременно двух и более проектов по созданию новых продуктов для снижения затрат на исследовательские и опытно-конструкторские работы целесообразно применять современные методы математического моделирования и планирования эксперимента.

Среди работ, посвящённых математическому моделированию рецептур и технологических режимов приготовления продуктов питания, наряду с традиционными регрессионными моделями в последнее время все чаще используется современный математический аппарат нейронных сетей и систем с нечётким выводом [1].

Главным преимуществом подобных систем является возможность при помощи математического аппарата нечёткой логики осуществлять анализ в том случае, если оценка исходных экспериментальных данных не может быть представлена в явной числовой форме и носит субъективный характер. Наиболее характерным примером такой ситуации является органолептическая оценка кулинарной продукции при помощи словесных характеристик балльных шкал.

Исходя из вышеизложенного, актуальную цель исследования представляет разработка рецептур новых рыбных кулинарных продуктов специализированного назначения из ската звездчатого оптимальных по критерию достижения максимальной органолептической оценки с применением метода нечеткого моделирования.

Для достижения поставленной в работе цели были сформулированы задачи:

- изучить современный математический аппарат систем с нечетким выводом;
- разработать план и провести эксперимент по изготовлению рыбной кулинарной продукции с различными вариантами рецептур;
- провести органолептическую оценку продукции по разработанным балльным шкалам;
- используя программный пакет Matlab и метод нечеткого моделирования определить оптимальный рецептурный состав новых продуктов, т. е. обеспечивающий максимальный балл органолептической оценки.

Объектами исследования являлась рыбная кулинарная продукция, изготавливаемая по разработанным технологиям следующего ассортимента [2, 3]:

- пироги рыбные из ската с добавлением трески "На здоровье";

- пирожки рыбные из ската с добавлением трески "На здоровье";
- второе рыбное блюдо "Скат запеченный с треской, картофелем и грибами в сливочном соусе".

Для всей продукции параметром оптимизации (функцией отклика) определена органолептическая оценка, балл.

Влияющими факторами определены: содержание рыбной компоненты в сырьевом наборе, %; содержание ската в рыбной компоненте сырьевого набора, %.

Применение алгоритма нечеткого моделирования для оптимизации рецептурного состава перечисленных выше продуктов позволило определить оптимальные значения основных влияющих на органолептическую оценку продукции факторов.

На рис. 1 в качестве примера приведена визуализация нечёткого логического вывода при моделировании рецептурного состава пирога рыбного из ската с добавлением трески "На здоровье".

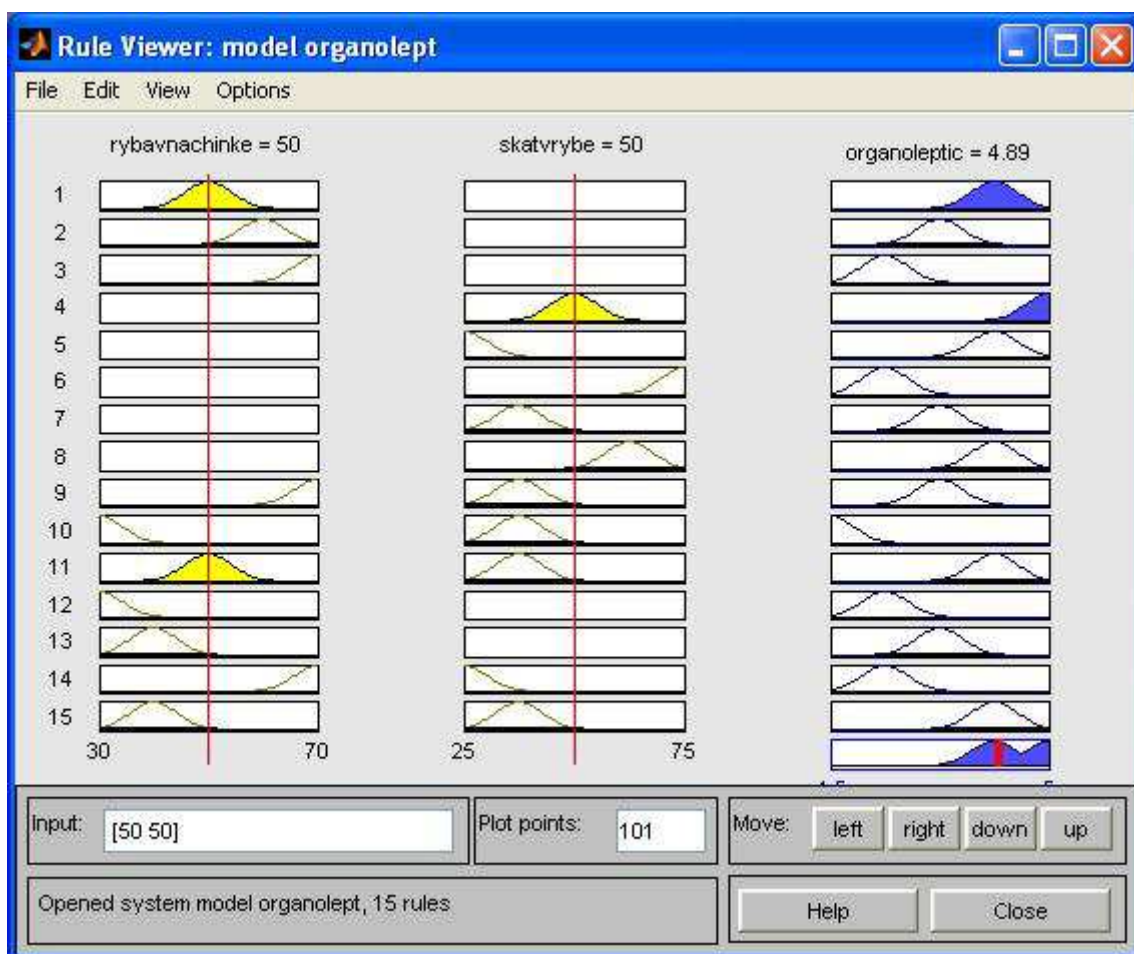


Рисунок 1 – Визуализация нечеткого вывода в Rule Viewer

В программном пакете Matlab Результаты моделирования удобно представлять в графическом виде – в виде поверхности отклика (рис. 2).

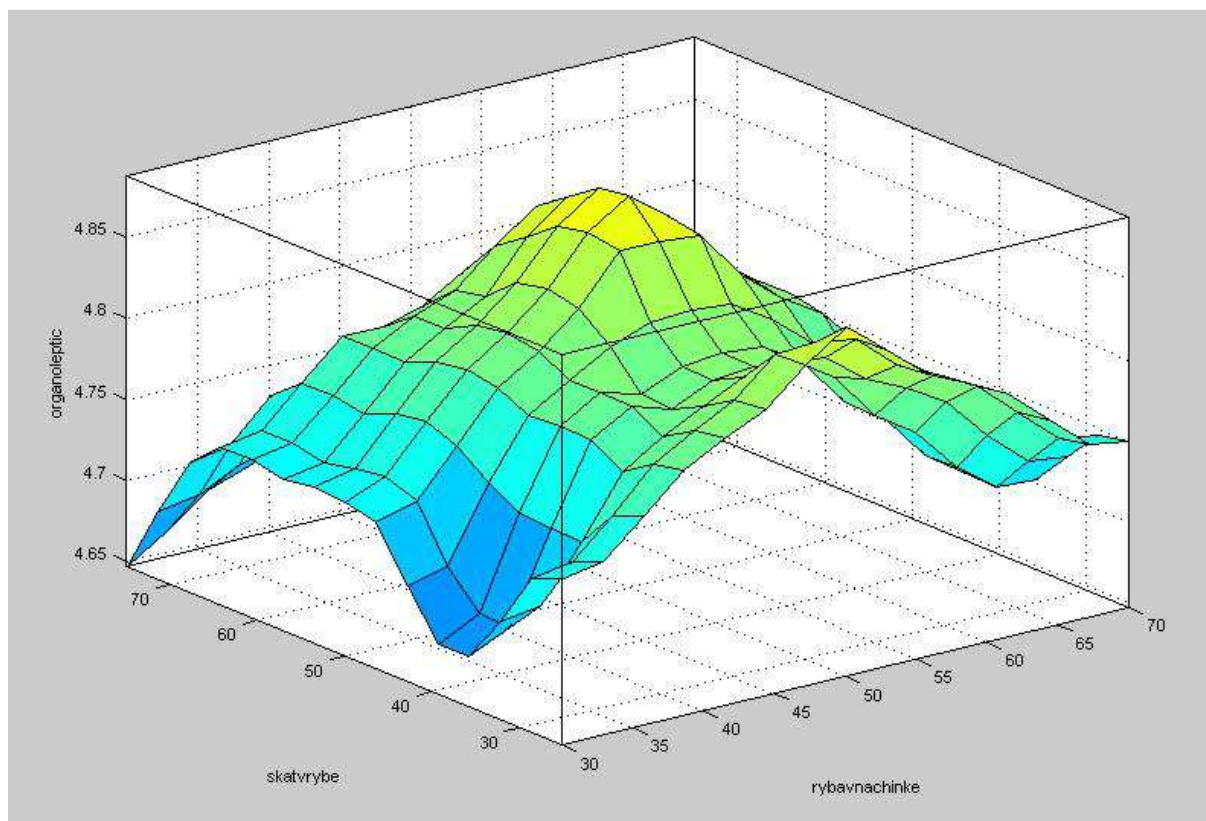


Рисунок 2 – Surface Viewer (пирог рыбный "На здоровье")

По результатам проведенной работы можно сделать следующие выводы:

- подтверждена целесообразность применения метода нечеткого моделирования с использованием программного пакета Matlab для разработки и оптимизации рецептурного состава многокомпонентных рыбных кулинарных изделий;

- достоинством метода является возможность лингвистической оценки переменных, включая параметр оптимизации, что существенно упрощает процедуру математического моделирования, при этом, не снижая адекватность модели.

Библиографический список

1. Муратова, Е. И. Автоматизированное проектирование сложных многокомпонентных продуктов питания [Текст] / Е. И. Муратова, С. Г. Толстых, С. И. Дворецкий, О. В. Зюзина, Д. В. Леонов. – Тамбов. : Изд-во ФГБОУ ВПО "ТГТУ", 2011 – 80 с.

2. Пат. 2495599 Российская Федерация, МПК A23L 1/325. Способ получения кулинарной продукции из ската колючего [Текст] / Шокина Ю. В., Щетинский В. В., Обухова Н. Е.; заявитель и патентообладатель МГТУ. – № 2012123490/13 ; заявл. 06.06.2012 ; опубл. 20.10.2013, Бюлл. № 29. – 8 с.

3. Шокина, Ю. В. Разработка рецептуры и технологии замороженных рыбных кулинарных изделий с функциональными свойствами из фарша ската звездчатого Современные эколого-биологические и химические исследования, техника и технология производств [Текст] / Ю. В. Шокина, И. В. Саенкова // Современные эколого-биологические и химические исследования, техника и технология производств : материалы междунар. науч.-практ. конф., Мурманск, 7 апреля 2015 г. : в 2 ч. : ч. 2 / Федер. гос. бюджетное образоват. учреждение высш. проф. образования "Мурм. гос. техн. ун-т". – Мурманск : Изд-во МГТУ, 2015. – С. 172–178.

Использование растительного сырья в продуктах профилактического назначения

Крыжова Ю. П. (*г. Киев, Национальный университет биоресурсов и природоиспользования Украины, кафедра технологии мясных, рыбных и морепродуктов, e-mail: yuliya.kryzhova@mail.ru*)

Аннотация. Разработано рецептурный состав окороков куриных фаршированных путем использования растительного компонента как гепатопротектора – расторопши пятнистой в виде отвара, шрота и масла. Содержание макро-, микроэлементов, транс-изомеров, насыщенных жирных кислот, отношение ω -3 к ω -6, которое составило 1:10,2, подтвердило преимущество разработанных образцов за подобранными рецептурами.

Abstract. Compounds of hams of stuffed chicken has been proposed and developed using vegetable component as hepatoprotector: milk thistle decoction, shredded grain and oil. Content of makro-, microelementss, trans-isomers, acids saturated with fat, relation ω -3 to ω -6, that was 1:10,2, had confirmed the advantage of the developed compounding composition.

Ключевые слова: масло расторопши, шрот расторопши, отвар расторопши, профилактика, питание.

Key words: milk thistle oil, milk thistle shredded grain, milk thistle decoction, prevention, feed.

Неправильное питание, употребление алкоголя, постоянные экологические проблемы, стрессы, быстрый темп жизни приводят к заболеваниям как печени, так и всего организма в целом.

Традиционное лечение нередко сопровождается побочными явлениями, которые приводят к обострению других заболеваний. Поэтому важным заданием является создание пищевых продуктов оздоровительно-профилактического назначения, гепатопротекторного направления [6].

Обогащения мясных продуктов ценными микронутриентами можно достичь путем замены мясных компонентов сырьем растительного происхождения, которое способно повышать резистентность организма человека к неблагоприятным факторам окружающей среды.

В связи с этим были разработаны полуфабрикаты гепатопротекторного направления с использованием в рецептуре расторопши пятнистой в виде масла, отвара и шрота. Основным биологически активным веществом плодов расторопши пятнистой есть флаволигнаны (1,5–3,0 %%), известные под общим названием силимарин. Силимарин определяется во всех частях растения,

но в плодах его концентрация наивысшая. Клиническими исследованиями доказано, что гепатопротекторный эффект силимарина – способность защищать клетки печени от разнообразных неблагоприятных влияний (токсины, ишемия, радиация, вирусы).

Анализ литературных источников показал, что силимарин не разрушается во время тепловой обработки, поэтому биологически активная пищевая добавка с расторопши может быть использована при производстве мясных полуфабрикатов [6].

В лечебных целях более распространенное использование имеют семена (плоды), из них готовят шрот и масло, а также применяют листья и корень. Из листьев извлекают сок, а из корня готовят отвар [7].

Целью работы было исследование содержания макро-, микроэлементов, жирнокислотного состава, транс-изомеров для определения целесообразности использования растительных компонентов в создании пищевых продуктов оздоровительно-профилактического назначения.

Были оптимизированы рецептурные компоненты полуфабрикатов, в частности окороков куриных фаршированных, которые включали как основное сырье мясо куриное, мясо индюшачье, яйца куриные, лук репчатый обжаренный, кедровые орехи. Одна из рецептур включала шрот расторопши, вторая – отвар с корня, третья – масло расторопши. Контрольные образцы вырабатывались с добавлением масла сливочного вместо масла расторопши, без шрота и отвара с корня.

Также с целью обогащения разработанных полуфабрикатов макро- и микроэлементным составом использовали брокколи и кедровые орехи [3, 8]. Ядра кедровых орехов содержат 55–69 % жира, 13,5–20 % белка, крахмал, сахара, витамины. Жир кедровых орехов отличается от других жиров высоким содержанием полиненасыщенных жирных кислот, особенно линолевой.

По результатам физико-химических исследований разработанных продуктов содержание белка в образцах с кедровыми орехами составило 15,76–17,46 %, в контрольном образце 13,23 %, в образцах из брокколи – 16,1–16,78 %, в контрольном образце – 16,0 %.

Учитывая использование растительного сырья (кедровых орехов, брокколи и расторопши пятнистой), в разработанных рецептурах окороков исследовано содержание макро- и микроэлементов, таких как железо, кальций, магний, цинк, фосфор (табл. 1, 2).

Таблица 1 – Содержание макро- и микроэлементов в окорках фаршированных с кедровыми орехами до и после термической обработки

Образец №	Fe, мг/100 г	Ca, мг/100 г	Mg мг/100 г	Zn, мг/кг
До термической обработки				
Контроль к образцам № 1, 2, 3	1,42	37,5	28,46	12,4
Образец № 1	1,46	69,54	32,13	16,3
Образец № 2	1,47	88,09	33,41	15
Образец № 3	1,8	103,86	50,15	15,8
После термической обработки				
Контроль к образцам № 1, 2, 3	1,55	28,72	27,73	12,04
Образец № 1	2,24	55,4	33,65	21,3
Образец № 2	2,62	58,3	40,68	17,3
Образец № 3	2,22	76,56	70,61	17,35

Таблица 2 – Содержание макро- и микроэлементов в окорках фаршированных с брокколи до и после термической обработки

Образец №	Fe, мг/100 г	Ca, мг/100 г	Mg мг/100 г	P, мг/100 г
До термической обработки				
Контроль к образцам № 4, 5, 6	1,18	28,33	17,19	1430
Образец № 4	1,24	26,82	22,60	1468
Образец № 5	1,19	28,08	24,01	1485
Образец № 6	2,22	85,61	54,50	1856
После термической обработки				
Контроль к образцам № 4, 5, 6	1,07	38,66	25,41	1387
Образец № 4	1,76	56,97	34,57	1395
Образец № 5	1,53	57,3	35,59	1481
Образец № 6	2,16	99,65	67,92	1958

Исследования содержания макро- и микроэлементов в разработанных образцах окороков фаршированных подтвердили целесообразность использования растительного сырья для обогащения ими пищевых продуктов [1, 4].

Главным показателем качества масла является кислотное (КЧ) и перекисное (ПЧ) числа. Динамика их изменения в течение 25 суток изображена на рисунке 1. В начале эксперимента значения ПЧ и КЧ находятся в пределах допустимой нормы.

Изменение величины перекисного числа происходит более интенсивно после 8 суток хранения. Это указывает на ускорение процессов окислительной порчи из-за наличия воздуха в системе, которая окисляется.

Изменение кислотного числа происходит с относительно меньшей скоростью и в конце срока хранения оно достигает значения 2,24 мг КОН/г.

Таким образом, развитие окислительных процессов происходит более интенсивно, о чем свидетельствует величина перекисного числа 5,2 против величины кислотного числа 2,24 на 25 сутки хранения.

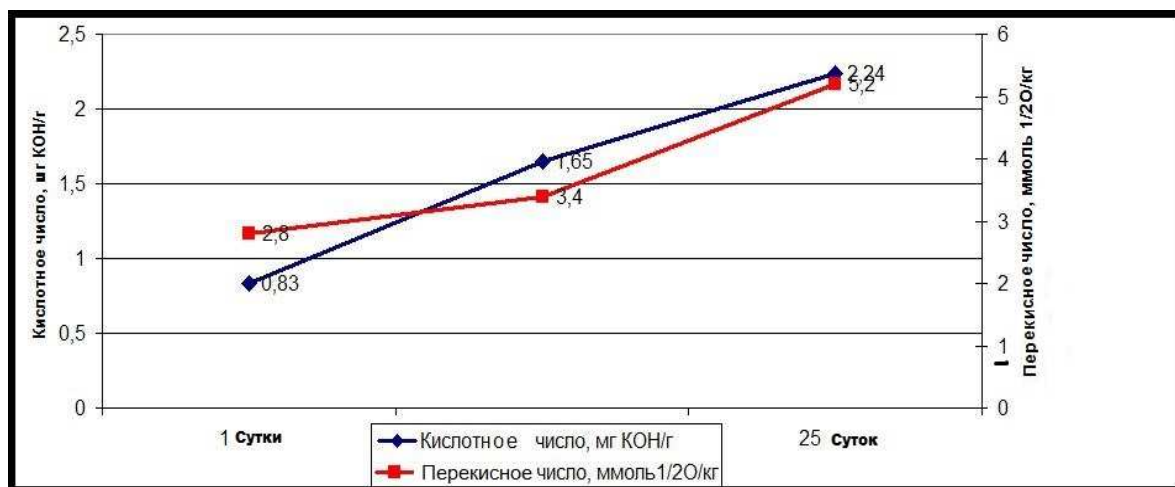


Рисунок 1 – Динамика изменения кислотного и перекисного чисел масла расторопши

Параллельно с исследованием КЧ и ПЧ масла расторопши проводилось исследование КЧ и ПЧ окороков замороженных, изготовленных с добавлением масла расторопши, в процессе хранения. Результаты исследований изображены на рис. 2.

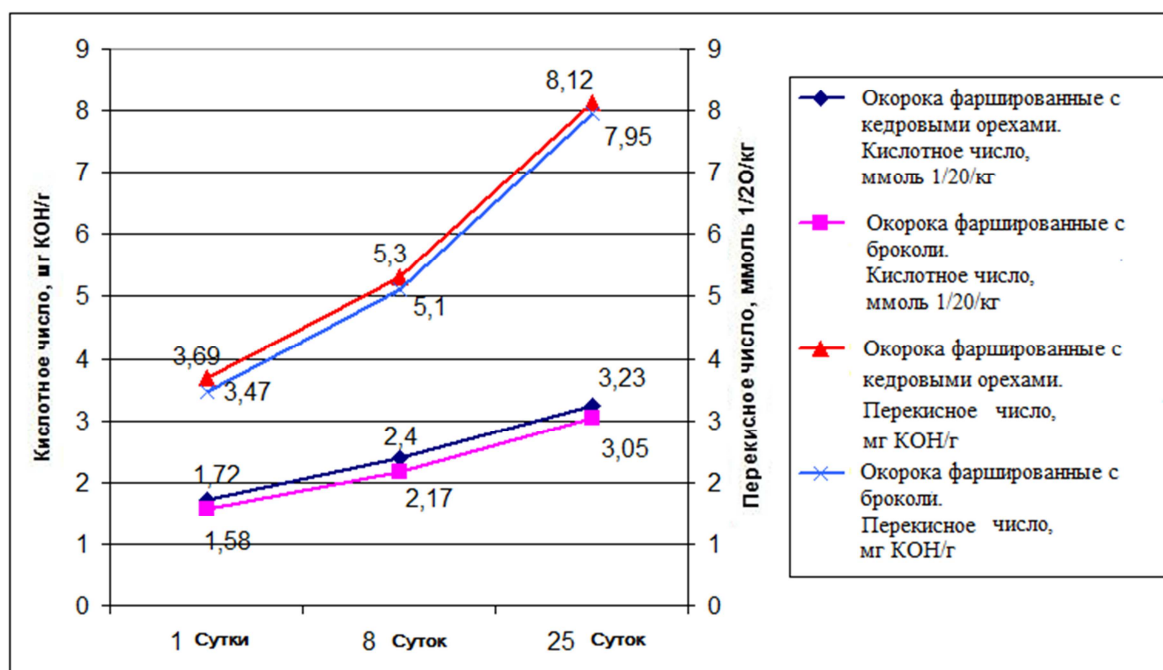


Рисунок 2 – КЧ та ПЧ окостов фаршированных с маслом расторопши

Результаты исследований показали, что изменение величины перекисного числа для обоих образцов происходит более интенсивно после 8 суток

хранения. Это указывает на ускорение процессов окислительной порчи. Однако следует отметить, что для опытных образцов перекисное число находится в пределах нормы (для пищевых жиров перекисное число должно составлять до 10 ммоль^{1/2} О/кг) и составляет для окороков фаршированных с кедровыми орехами 8,12 ммоль^{1/2} О/кг, а для окороков фаршированных с брокколи – 7,95 ммоль^{1/2} О/кг.

Был проведен также сравнительный анализ жирнокислотного состава контрольных образцов окороков с образцами, к которым добавлялось масло расторопши. Жирнокислотный состав исследуемых образцов по группам приведен в таблице 3.

Таблица 3 – Жирнокислотный состав исследуемых образцов по группам

Содержание, %				
Группы жирных кислот	Контроль к образцу № 1	Образец № 1	Контроль к образцу № 4	Образец № 4
Насыщенные жирные кислоты	33,221	22,804	34,728	24,101
Мононенасыщенные жирные кислоты	35,197	35,502	38,245	36,461
Полиненасыщенные жирные кислоты	31,455	41,178	26,641	39,432
ω-3	2,713	3,129	1,728	3,483
ω-6	28,286	37,674	24,312	35,595
Отношение ω-3 : ω-6	1 : 10,5	1 : 12	1 : 14	1 : 10,2

Проведенный анализ жирнокислотного состава выявил следующие тенденции:

– содержание насыщенных жирных кислот в разработанных образцах приближается к рекомендованной норме и составляет 22,8 % – для образца № 1 и 24,1 % – для образца № 4. Содержание насыщенных жирных кислот в продуктах питания должно быть как можно меньшим и в любом случае не превышать 30 % в связи с участием их в развитии атеросклероза сосудов. По этому показателю контрольные образцы уступают опытным рецептурам;

– содержание мононенасыщенных жирных кислот достоверно равно в опытных и контрольных образцах;

– содержание полиненасыщенных жирных кислот не отвечает формуле сбалансированного питания (10–20 %), однако приближается к ней;

– анализ жирнокислотного состава семейства ω – 3 и ω – 6 показывает преимущество разработанных рецептур над контрольными. По этому показа-

тению лучшими характеристиками отличается образец №4 (отношение $\omega - 3$ к $\omega - 6$ составляет 1 : 10,2) и может быть рекомендован для оздоровительного питания.

Источником транс-изомеров в пищевых продуктах являются гидрогенизированные жиры. Кроме повышения риска развития атеросклероза и сопутствующих заболеваний сердца и сосудов, транс-жиры снижают чувствительность клеток поджелудочной железы к инсулину (диабет 2-го типа), провоцируют развитие хронических воспалительных процессов и ожирение.

В Украине отсутствуют общие нормы содержания транс-жиров, однако в обновленную нормативную документацию на отдельные продукты их пытаются постепенно внедрять. В таблице 4 представлено содержание транс-изомеров в разработанных готовых окороках фаршированных.

Таблица 4 – Содержание транс-изомеров в окороках

Содержание транс-изомеров, %				
Группы транс-изомеров	Контроль к образцу № 1	Образец № 1	Контроль к образцу № 4	Образец № 4
C 18 : 1 trans	0,59	1,04	0,6	1,22
C 18 : 2 trans	8,67	6,28	8,22	0,15
Всего	9,26	7,32	8,82	1,37

Анализ содержания транс-изомеров в окороках фаршированных показывает преимущество разработанных рецептов над контрольными. По этому показателю лучшими характеристиками отличается образец № 4 (транс-изомеры занимают 1,37 % от общего содержания жира в продукте); окорока фаршированные, разработанные по данной рецептуре, могут быть рекомендованы для оздоровительного питания.

Выводы. С целью усовершенствования технологии фаршированных полуфабрикатов оздоровительно-профилактического назначения гепатопротекторного направления выбрано расторопшу пятнистую, для обогащения макро- и микроэлементным составом пищевых продуктов, повышения их аминокислотного состава использовали кедровые орехи и брокколи. Проведенные исследования жирнокислотного состава показали, что по соотношению $\omega - 3$ к $\omega - 6$ и содержанию транс-изомеров окорока за разработанными рецептурами, особенно за рецептурой № 4, могут быть рекомендованы для оздоровительного питания.

Библиографический список

1. Тутельян, В. А., Вялков А. И., Разумов А. Н., Михайлов В. И., Москаленко К. А., Одинец А. Г., Сбежнева В. Г., Сергеев В. Н. Научные основы здорового питания. – М. : Изд. дом "Панорама", 2010. – 816с.
2. Дія розмелених плодів розторопші плямистої на функціональний стан печінки та підшлункової залози при радіаційному і токсичному ураженні / Автореф. дис. канд. мед. наук: 03.00.01 / О. В. Тищенко; АМН України. Наук. центр радіаційної медицини. – К., 2003. – 20 с. – укр.
3. Дудченко, Л. С. Броколі корисна для серця і судин // Інтернет-газета "Академія здоров'я". – Режим доступу:
http://www.zid.com.ua/ukr_creativework/brokoli-korysna-dlya-sertsya-j-sudyn.
4. Зубар, Н. М. Основи фізіології та гігієни харчування. Підручник. – К. : Центр учбової літератури, 2010. – 336 с.
5. Лушпа, В. І. Розторопша плямиста в офіційній та народній медицині // Науково-практичний журнал "Фітотерапія в Україні". – 2001. – № 4. – С. 38–43.
6. Минушкин, О. Н. Некоторые гепатопротекторы в лечении заболеваний печени // Лечащий врач, 2002. – № 6. – С. 55–58.
7. Самсыгина, Г. А. Расторопша пятнистая – применение, свойства, лечение // Актуальные проблемы современной медицины. – 2010, (№ 4). – С. 18–22.
8. Сергиенко, В. Ореховый рай. – 2-е изд. – Красный луч : Изд-во "Пресса", 2012. – 164 с.

Обоснование параметров гомогенизации сырья в технологии пастообразных продуктов

Лебская Т. К.¹, Менчинская А. А.²

¹ (г. Киев, Киевский национальный торгово-экономический университет, кафедра товароведения, управления безопасностью и качеством, e-mail: t_lebskaja@ukr.net),

² (г. Киев, Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины, кафедра технологии мясных, рыбных и морепродуктов, e-mail: menchynska@ukr.net)

Аннотация. Исследовано влияние различного времени гомогенизации икры пресноводной рыбы толстолобика на размер частиц икры. Проведена оценка консистенции икорного сырья в зависимости от выбранных параметров измельчения. Результаты исследования микроструктуры подтверждают целесообразность использования 15–20 мин гомогенизации икры для получения полуфабриката икорных пастообразных продуктов.

Abstract. Influence of different periods of fresh-water European carp fish roe homogenization on size of roe parts is researched. Chewy texture of roe raw material in accordance with chosen parameters of particle size reduction is estimated. Results of microstructure research confirm a usefulness of roe homogenization during 15–20 minutes for receiving uncooked food from roe spreads.

Ключевые слова: икра, гомогенизация, степень измельчения, консистенция, микроструктура.

Key words: roe, homogenization, level of particle size reduction, chewy texture, microstructure.

Одним из важных технологических процессов в производстве пастообразных продуктов является гомогенизация сырья. От степени гомогенизации зависит формирование и сохранение стабильной структуры продукта. В результате диспергирования диаметр частиц уменьшается, повышается седиментационная устойчивость и продукт расслаивается медленнее. При недостаточном измельчении белковые и липидные компоненты не полностью освобождаются из икры и не принимают участие как в связывании воды, так и в образовании пространственного каркаса. Известно, что это может привести к расслоению структуры и не возможности получения пастообразного продукта. При измельчении также происходит частичное диспергирование жира с образованием мелкодисперсной фракции капелек жира, которые соединяясь с белковым каркасом, образуют эмульсию.

Важным условием получения устойчивой эмульсии и стабильной структуры продукта является соблюдение оптимальных режимов гомогенизации сырья. Слишком длительный процесс гомогенизации, кроме значительных затрат времени и энергии, оказывает негативное влияние на органолептические и функционально-технологические показатели сырья. При длительном измельчении сырье значительно насыщается кислородом, который проникает между ячейки белково-водно-жирового каркаса, разрушая его. Высокая степень аэрации интенсифицирует окислительные процессы, снижая технологические свойства сырья. При интенсивном измельчении сырье нагревается, что может привести к денатурации белков, которая вызывает снижение эмульгирующей, водосвязывающей способности ингредиентов.

Исследования влияния степени измельчения сырья на функционально-технологические свойства рыбных фаршей изложены в работах многих ученых [1–3]. Процесс гомогенизации икры в технологи эмульсионных продуктов питания применяли Радыгина А. Ф, Куроптева Л. А. [4,5]. В настоящее время не достаточно изучены условия и параметры процесса измельчения икры пресноводных рыб, которые обуславливают структурирующие и эмульгирующие свойства икорного сырья и образование стабильной структуры пастообразного продукта.

С целью обоснования параметров гомогенизации сырья были исследованы размеры частиц сырья в зависимости от продолжительности измельчения. В качестве сырья использовали икру толстолобика весеннего сезона вылова. Процесс измельчения осуществляли на гомогенизаторе BRAUN MQ 5035 SAUCE при скорости 8000 об / мин., продолжительность процесса составляла 10, 15, 20, 25, 30 мин. Исследование размера частиц осуществляли методом микроскопии с помощью светового микроскопа OLIMPUS CH 20 при 100 кратном увеличении.

Результаты исследования влияния продолжительности измельчения на размер частиц икры толстолобика представлены на рис. 1.

Согласно результатов наших исследований однородный размер частиц икры в пределах от 50 до 100 мкм достигается при 15 мин измельчения. Второе место по степени однородности измельчения занимает продолжительность 20 мин. При измельчении икры в течение 10 мин отмечается неоднородность частиц, эквивалентный их диаметр колеблется в пределах 82–184 мкм; после 30 мин происходит частичная агрегация частиц, в результате чего гомогенат

представлен разнородными частицами размерами от 50 до 200 мкм с доминированием частиц от 100 до 150 мкм. Гомогенизация в течение 25 минут обеспечивает наиболее мелкую степень измельчения, большинство частиц имеет размер 50–70 мкм. Однако при этом режиме происходит значительное насыщение сырья воздухом, что отрицательно влияет на органолептические показатели, интенсифицируются окислительные процессы, которые сопровождаются быстрым "старением" эмульсии. Таким образом, наиболее благоприятным режимом измельчения икры является гомогенизация в интервале 15–20 мин при скорости 8000 об / мин.

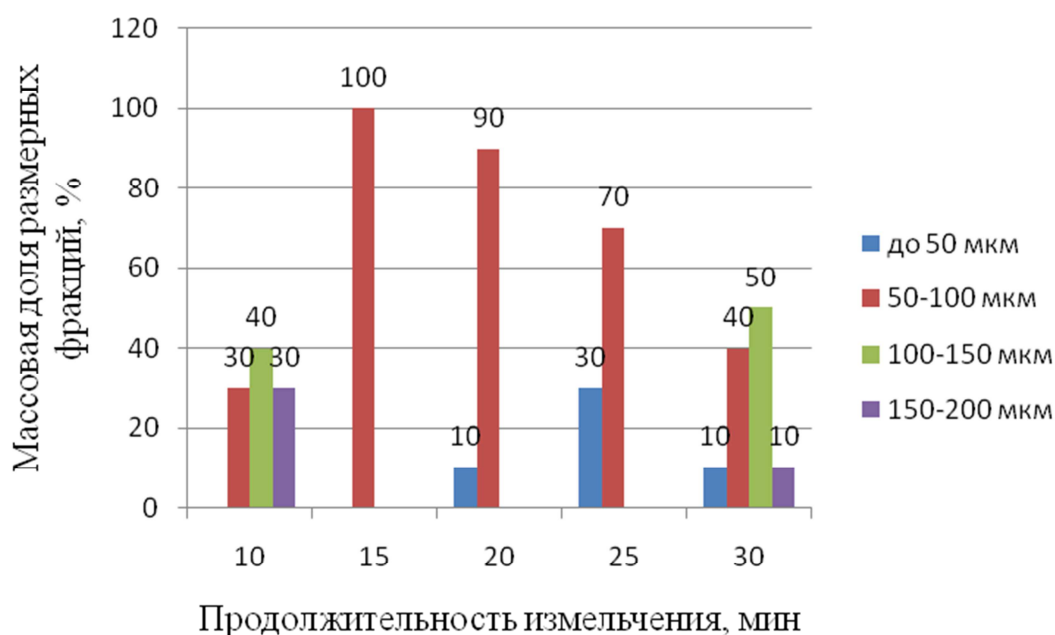


Рисунок 1 – Влияние продолжительности измельчения на размер частиц

Важным показателем сырья для изготовления пастообразных продуктов является консистенция. Характеристика консистенции сырья при различной продолжительности измельчения икры приведена в таблице 1.

Таблица 1 – Влияние продолжительности измельчения на консистенцию

Продолжительность измельчения, мин	Характеристика консистенции
10	Жидкая, неоднородная, крупитчатая
15	Жидкая, с единичными крупинками
20	Сметанообразная, однородная
25	Типа густой сметаны, однородная
30	Типа густой сметаны, рыхлая

Из таблицы 1 видно, что при измельчении на протяжении 10 минут происходит разрушение оболочки икры, диаметр ее частиц уменьшается, что приводит к выделению из икры цитоплазмы и ее смешиванию с фрагментами оболочки и ядра. Это обуславливает формирование жидкой неоднородной консистенции с большим количеством крупных фракций икорной оболочки. Продолжение процесса измельчения до 15 минут сопровождается дальнейшим уменьшением размеров частиц оболочки и выделением влаги, белковых и липидных компонентов, которые являются составными элементами протоплазмы икры [6]. Формирование однородной консистенции при измельчении в течение 20–25 минут можно объяснить взаимодействием белковых, липидных компонентов и влаги между собой, что сопровождается сгущением консистенции в целом. Фосфолипиды, содержащиеся в икре, проявляют свойства эмульгатора, в результате чего образуется устойчивая эмульсия [7].

Известно, что процесс эмульгирования состоит из собственно диспергирования, т. е. образования капелек дисперсной фазы в дисперсной среде и их стабилизации в результате адсорбции на поверхности эмульгатора. При продолжении диспергирования наряду с эмульгированием всегда в той или иной степени происходит коалесценция возникших капелек эмульсии, так как эмульгатор не успевает полностью адсорбироваться на поверхности капелек. Последние еще не обладают той устойчивостью, которая соответствует устойчивости капелек в готовой эмульсии [8]. В результате коалесценции при диспергировании больше 25 минут консистенция становится густой, вследствие нагрева происходит начальная денатурация белков, что также приводит к загустению сырья. Измельчение в течение 25–30 минут обуславливает значительную аэрацию сырья, консистенция становится рыхлой.

На основе показателя консистенции сырья оптимальными параметрами процесса измельчения является продолжительность 20 минут при скорости 8000 об / мин.

Характеристику консистенции сырья при различной продолжительности измельчения подтверждают результаты исследования микроструктуры (рис. 2).

Известно, что каждая икринка состоит из оболочки, цитоплазмы и ядра (глазка). Цитоплазма представляет собой коллоидную систему, в которой составные части находятся в виде эмульсии. На рис. 2 видно, что в результате измельчения происходит разрушение оболочки икры и уменьшение диаметра

частиц цитоплазмы. Длительный процесс гомогенизации обуславливает коалесценцию и значительную аэрацию сырья.

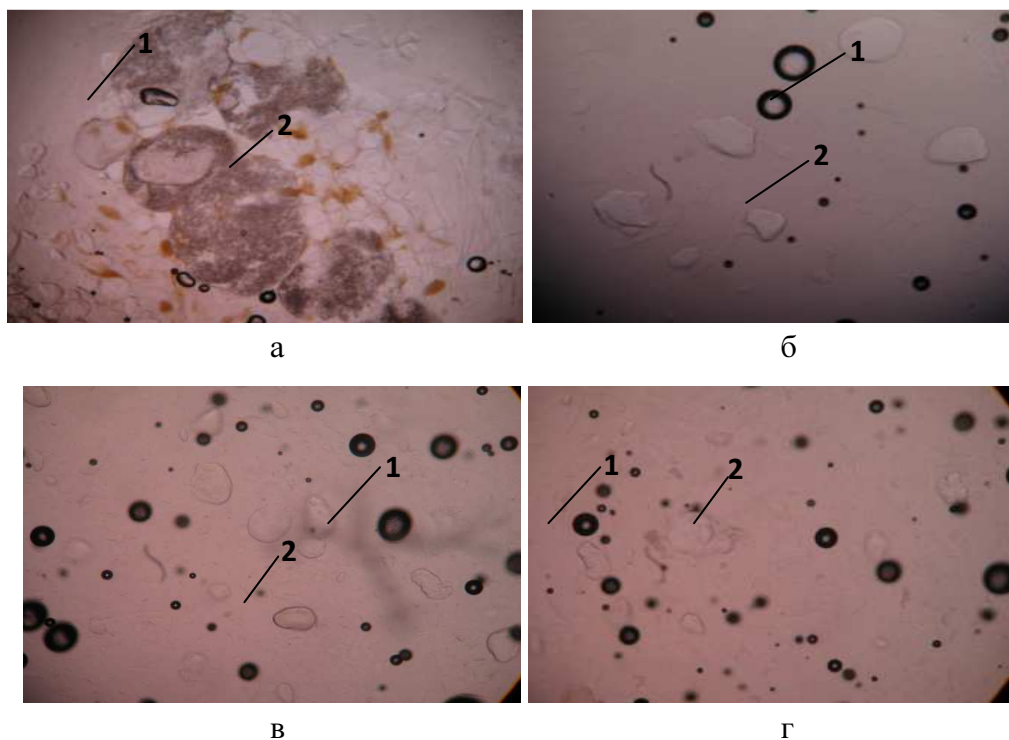


Рисунок 2 – Микроструктура икры толстолобика при разной продолжительности измельчения: а – икра толстолобика не измельченная; б – продолжительность измельчения 10–15 мин.; в – 15–20 мин.; г – 25–30 мин; 1 – пузырьки воздуха; 2 – частицы икры

Выводы. Продолжительность гомогенизации икры толстолобика оказывает существенное влияние на степень измельчения. Однородный размер фрагментов икры в пределах от 50 до 100 мкм достигается при 15–20 минут измельчения при скорости 8000 об / мин.

Органолептическая оценка консистенции полуфабриката и микроскопический анализ измельченной икры подтверждают целесообразность проведения гомогенизации икры толстолобика на протяжении вышеуказанного времени.

Библиографический список

1. Колаковский, Э. Технология рыбного фарша / Колаковский Э. [пер. с польск. В. Е. Тишина] ; под ред. Л. И. Борисочкиной. – М. : Агропромиздат, 1991. – 220 с.

2. Ташкевич, С. Н. Разработка технологии пресервов из малосозревающих гидробионтов: дис. на соиск. уч. степ. канд. тех. наук : спец. 05.18.04

"Технология мясных, молочных, рыбных продуктов и холодильных производств" / Ташкевич Светлана Николаевна. – Мурманск, 2008. – 234 с.

3. Козлова, С. Л., Остролуцька К. В. Вплив режимів підготовки і введення інгредієнтів фаршевих напівфабрикатів на їх водоутримуючу здатність / С. Л. Козлова, К. В. Остролуцька // Науковий вісник Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій імені С. З. Гжицького. – 2011. – Т. 13. – № 4 (50). – Ч. 4. – С. 77–81.

4. Радыгина, А. Ф. Обоснование и разработка технологии эмульсионных продуктов питания на основе икорного сырья: автореф. дис. на соиск. уч. степ. канд. тех. наук : спец. 05.18.04 "Технология мясных, молочных, рыбных продуктов и холодильных производств" / Радыгина Антонина Федоровна. – М., 2004. – 186 с.

5. Куроптева, Л. А., Панкратов В. В. Разработка продуктов здорового питания на основе рыбной икры / Л. А. Куроптева, В. В. Панкратов // Техника и технология пищевых производств. – 2012. – № 1. – С. 33–36.

6. Абрамова, Л. С. Поликомпонентные продукты питания на основе рыбного сырья / Л. С. Абрамова – М. : ВНИРО, 2005. – 175 с.

7. Измайлова, В. Н., Ребиндер П. А. Структурообразование в белковых системах / В. Н. Измайлова, П. А. Ребиндер. – М. : Наука, 1974. – 248 с.

8. Скрыбина, Н. М. Исследование механизма эмульгирования пищевых продуктов [Текст] / Н. М. Скрыбина, Ю. В. Боголюбская, В. Х. Паронян // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2007. – № 4. – С. 22–23.

К вопросу о переработке двустворчатого моллюска *Mya arenaria* на пищевые цели

Луцык П. В. Кравец П. П. Шокина Ю. В. (г. Мурманск, ФБГОУ ВПО "Мурманский государственный технический университет", кафедра технологий пищевых производств, e-mail: indigo11-3@bk.ru, shokinayuv@mstu.edu.ru)

Аннотация. Работа содержит результаты исследования технотехимических свойств двустворчатого моллюска *Mya arenaria*, обитающего в акватории Кандалакшского залива, с целью обоснования возможности и направлений промышленной добычи и переработки.

Abstract. Work contains the results of research of technological properties of the bivalve *Mya arenaria*, inhabiting the Kandalaksha Gulf, in order to substantiate the opportunities and directions of industrial extraction and processing.

Ключевые слова: двустворчатый моллюск *Mya arenaria*, технотехимические свойства, направления переработки.

Key words: bivalve *Mya arenaria*, technological properties, directions of industrial extraction and processing.

Сегодня, на этапе бурного развития высоких технологий, изобилия технических новшеств, продовольственная проблема, как на мировом, так и на государственном уровне становится чрезвычайно острой. С августа 2014 г. рыбной отрасли страны, как и остальным отраслям в структуре пищевой промышленности, в связи с ограничением импорта пришлось искать новые пути для развития, среди которых приоритетным стало освоение внутренних ресурсов.

Расширение ресурсной базы российского рыбоперерабатывающего комплекса как одно из обязательных условий его инновационного развития отражено в Стратегии развития пищевой и перерабатывающей промышленности Российской Федерации на период до 2020 года [1].

Вовлечение в добычу и переработку промышленным способом новых объектов, среди которых можно выделить двустворчатых моллюсков, в ближайшие годы способно поддержать отечественный рынок продовольствия, на котором до введения Россией антисанкционных мер, преобладали импортные морепродукты, характеризующиеся высокой стоимостью.

По данным Росрыболовства, объем импорта рыбной продукции в Российской Федерации в 2015 г. относительно 2014 г. снизился более чем на треть (минус 37 %) и составил чуть более 0,5 млн. т.

В структуре импорта снижение поставок произошло почти по всем категориям (кроме соленой и сушеной рыбы), в том числе и по моллюскам – на 37,1 % до 24,4 тыс. т. При этом объем экспорта рыбной продукции из России в 2015 г. увеличился на 5,8 % и составил 1804,1 тыс. т.

В структуре экспорта доля моллюсков – 1,1 %, что означает рост в 2015 г. на 2,1 % до 19,9 тыс. тонн [2].

Объем импорта рыбной продукции в Российскую Федерацию, согласно предварительным данным Росстата, за январь-февраль 2016 года увеличился на 1,3 % в сравнении с аналогичным периодом 2015 года и составил 79,7 тыс. тонн.

В частности, увеличился импорт мороженой рыбы на 12,7 % – до 48,1 тыс. т, ракообразных, моллюсков и прочих беспозвоночных – на 7,1 %, до 7,5 тыс. тонн [3].

В масштабах страны и в сравнении с данными по мороженой рыбе (минтай, треска и др.) доля моллюсков выглядит незначительной, являясь таковой и в структуре ассортимента торгово-розничных сетей.

С учетом вышеизложенного обоснование расширения ресурсной базы акватории Кольского залива за счет двустворчатого моллюска *Mya Arenaria*, а также обоснование направлений его переработки на пищевые цели представляет собой актуальную цель исследования.

Mya arenaria (мия песчаная, ракушка песчаная) – двустворчатый моллюск, зарывающийся в грунт на глубину до 10 м. Связь с поверхностью грунта моллюск поддерживает с помощью сифона – толстой кожистой трубки, образованной двумя сросшимися сифонами: вводным и выводным. В вытянутом состоянии сифон намного превышает длину раковины моллюска. Через сифон осуществляются все физиологические процессы: дыхание, питание, выделение и вымет половых продуктов.

Данный атлантический субтропическо-бореальный вид распространен от Баренцева и Белого моря до Франции и Великобритании, а также на всем Восточном побережье США.

Мия песчаная встречается почти повсеместно на мягких грунтах в прибрежной зоне Белого моря и способен образовывать массовые скопления на илисто-песчаных литоральных пляжах с большим содержанием алевропелитовых фракций, состоящих из рыхлых мелкообломочных осадочных горных пород с величиной частиц от 0,001 до 0,1 мм.

За рубежом имеется богатый опыт по добыче и промышленной переработке моллюска, его добыча осуществляется с середины 18 века (регион Новая Англия, северо-восток США). Основным способом добычи на сегодня является драгирование (с помощью ковшеподобного приспособления – драги) и использование устройства "clam-hack" (с помощью приспособления, напоминающего грабли с короткой рукояткой).

В таких странах как США, Канада, Великобритания, Франция сложилась высокая культура потребления моллюсков, в том числе и ракушки песчаной, где она давно является деликатесом и одновременно функциональным продуктом питания. Основными способами промышленной переработки моллюска являются: варка на пару, жарка (в том числе во фритюре), замораживание и консервирование. В открытых источниках отсутствует информация о возможности употребления моллюска в пищу в сыром виде.

Потребители ценят продукты, вырабатываемые из ракушки песчаной, за их прекрасные органолептические свойства: сладковатый вкус, упругую консистенцию, а также присутствие в своем составе таких микроэлементов как железо, цинк, селен, витаминов группы В (особенно высокое содержание витамина В₁₂), омега-3 жирных кислот, пониженное содержание насыщенных жирных кислот и ртути.

В соответствии с Приказом Министерства сельского хозяйства № 85 от 18 мая 2005 г. двустворчатый моллюск *Mya arenaria* внесен в Перечень водных биологических ресурсов, организация и регулирование промышленного, любительского и спортивного рыболовства, а также охрана которых органами государственной власти субъектов Российской Федерации не осуществляется. Таким образом, в настоящее время добыча ракушки песчаной не квотируется, что способствует ее беспрепятственному промыслу в Северном рыбохозяйственном бассейне.

По данным Наумова А. Д. (1987) в акватории Белого моря наиболее высокая биомасса и плотность поселений *M. arenaria* наблюдается в районе губы Чупа Кандалакшского залива. На среднем горизонте литорали губы отмечается плотность порядка 1595 экз./м². Максимальные размеры в Белом море составляют 92,0 × 56,7 × 31,6 мм

По данным Смольковой О. В. (2012) максимальная плотность *M. arenaria* в 66,7 экз./м² в Белом море была отмечена на литорали в районе Колежмы (Онежский залив, губа Колежомская) при биомассе 214,6 г/м². В Баренцевом

море наибольшая плотность моллюска у поселения на литорали губы Дальнезеленецкой (Дальний пляж) – 35 экз./м² при биомассе 258 г/м².

С учетом проведенного обзора научной литературы наиболее перспективными для изучения возможностей промышленной добычи моллюска являются прибрежные районы Кандалакшского залива.

Проведенными исследованиями установлен общий химический и размерно-массовый состав двустворчатого моллюска *Mya arenaria*, добытого в акватории Кольского полуострова (губа Чупа Кандалакшского залива).

Полученные результаты позволяют рассматривать его как новый объект промысла и промышленной переработки в условиях развития прибрежного рыболовства – базисной составляющей экономики региона в рамках "Концепции развития рыбного хозяйства РФ на период до 2020 года" [4].

Библиографический список

1. Стратегии развития пищевой и перерабатывающей промышленности Российской Федерации на период до 2020 года, утверждена распоряжением Правительства Российской Федерации № 559-р от 17 апреля 2012 г. Интернет-портал Правительства Российской Федерации:

<http://archive.government.ru/> (дата обращения 05.10.2014)

2. Экспорт рыбной продукции в России: <http://www.fish.gov.ru/press-tsentr/obzor-smi/12684-v-rossii-eksport-rybnoj-produktsii-uvelichilsya-na-15-6> (дата обращения: 03.04.2016).

3. Объем рыбпереработки в Российской Федерации в 2015 году: <http://fish.gov.ru/press-tsentr/novosti/11967-ob-em-rybopererabotki-v-2015-godu-uvelichilsya-na-2-5-do-3-8-mln-tonn> (дата обращения: 03.04.2016).

4. Шокина, Ю. В. Оценка технохимических свойств двустворчатого моллюска *Mya arenaria* как перспективного объекта промысла и аквакультуры акватории Кандалакшского залива [Текст] / Ю. В. Шокина, П. П. Кравец, П. В. Луцык // Вестник МГТУ : труды Мурманского государственного технического университета. – 2015. – Т. 18. – № 4. – С. 667–672.

Создание нового формованного малосолёного продукта с использованием филе путассу и растительных добавок

Мищенко В. В., Гроховский В. А. (г. Мурманск, ФБГОУ ВПО "Мурманский государственный технический университет", кафедра технологий пищевых производств)

Аннотация. Создан новый вид формованного малосолёного продукта с использованием филе путассу и различных растительных добавок. В качестве продуктов растительного происхождения использовались такие продукты как грецкий орех, морковь, маринованный имбирь, имитированная икра и яблоко. Подобрана рецептура изготовления формованного продукта, а также в результате органолептической оценки выбран оптимальный компонентный состав.

Abstract. A new view of the molded product using salted fillet whiting and various herbal supplements. As products of plant origin used products such as walnuts, carrots, pickled ginge, simulated caviar and apple. Formulation chosen manufacturing a molded product as well as the result of organoleptic evaluation of selected component composition optimal.

Ключевые слова: формованный малосолёный продукт, ингредиентный состав, филе путассу, растительные добавки.

Key words: salted molded product, ingredient structure, whiting fillets, herbal supplements.

Традиционно Мурманская область являлась и является одним из самых крупных рыбодобывающих и перерабатывающих регионов в стране. Известно, что водные биоресурсы являются источниками белков, жиров, углеводов, витаминов, что необходимо для сбалансированного питания человека. Всё более заметно становится тенденция создания новых продуктов из различных видов рыб.

Разработка новых видов продуктов из гидробионтов, особенно формованных, обогащённых растительными добавками для расширения ассортимента рыбной продукции и целесообразно, и актуально как в масштабе всей страны, так и отдельно взятой российской семьи [1, 2].

Целью настоящей научной работы явилась разработка формованного малосолёного продукта на основе филе путассу с использованием растительных добавок.

Задачами данного исследования стали:

- обоснование и выбор ингредиентов для нового рыбного продукта;

- разработка сбалансированной рецептуры для изготовления формованного изделия;
- выбор оптимальной упаковки для изготовления нового продукта;
- изготовление опытных образцов формованного рыбного изделия и исследование по комплексу органолептических и физико-химических исследований.

Разработанная технология изготовления формованного малосолёного продукта на основе филе путассу и растительных добавок заключается в приемке мороженого сырьё, хранении, размораживании, разделке рыбы на филе, мойке, посоле в пряно-солевом растворе, подготовке растительного сырьё, измельчении ингредиентов из растительного сырьё, формовании, созревании и хранении в полимерных емкостях.

Посол осуществляли в специальной емкости в слабом пряно-солевом растворе, в состав которого входили гвоздика, имбирь, кардамон, кориандр, корица, мускатный орех, перец душистый, перец черный, сахар. Продолжительность посола филе путассу составляла двое суток в холодильной камере при температуре плюс 2 минус 1 °С.

Одной из главных задач был выбор ингредиентного состава продукта. В качестве дополнительного сырьё при изготовлении формованного продукта использовались такие продукты растительного происхождения как яблоко, морковь, маринованный имбирь, имитированная икра и грецкий орех.

Выбор данных ингредиентов не случаен, поскольку известно, что яблоки богаты витаминами С, Р, В₁, В₂, В₆, каротином, микроэлементами: калием, фосфором, магнием, натрием, серой, алюминием, бором, ванадием, железом, йодом, медью, молибденом, никелем, фтором, хромом и цинком. Морковь содержит 1,3 % белков, 7 % углеводов, витамины группы В, а также витамины РР, С, Е, К, а также большое количество ценных микроэлементов. Имбирь является кладезем ценных нутриентов – углеводов, витаминов, минеральных веществ. Большую ценность имеет и грецкий орех, в состав которого входят более 77 % жиров, белков и углеводов, витамин С и Е, калий, магний, фосфор, железо и другие полезные для здоровья компоненты.

Подготовка растительного сырьё заключалась в следующем: яблоко было замариновано на 12 часов в кисло-сладком маринаде с использованием уксусной кислоты и яблочного уксуса, после маринования яблоки измельчали с помощью мелкой терки. Морковь подвергали термической обработке

до полуготовности. Грецкий орех также измельчали с помощью специальной терки. Таким образом, было подготовлено сырье (малосолёное ароматизированное рыбное филе) и ингредиенты для создания трех видов нового формованного рыбного продукта:

- 1) филе путассу + грецкий орех + яблоко маринованное;
- 2) филе путассу + грецкий орех + морковь вареная;
- 3) филе путассу + грецкий орех + имбирь маринованный;
- 4) филе путассу + грецкий орех + имитированная икра.

После того, как основное и дополнительное сырье подготовили, начали формование нового вида формованного продукта.

На дно полимерной емкости вместимостью 230–250 г (100 x 75 x 45 мм) укладывали слой филе слабосоленой рыбы (путассу) толщиной примерно 1–1,2 см, затем слой измельченного грецкого ореха толщиной 0,3 см, и в четырех вариациях растительное сырье – яблоко, морковь, имбирь, имитированную икру толщиной около 0,8–1 см, и в завершение снова слой филе путассу той же толщины.

В результате получился ассортимент из четырех видов нового формованного рыбного продукта. Масса каждого слоя филе путассу составила 90 г, яблока, моркови, имбиря и имитированной икры – 50, 50, 30 соответственно, грецкого ореха 15 г. Все опытные образцы выдерживали в холодильной камере при температуре плюс 1 минус 3 °С. После трехсуточного хранения образцы были подвергнуты органолептическим и физико-химическим исследованиям.

По результатам органолептической оценки наиболее высокую оценку получили формованные продукты с морковью и имитированной икрой, менее предпочтительными оказались образцы с добавлением яблока и имбиря.

Кроме того, в готовом продукте были определены содержание хлорида натрия, и буферность, характеризующая степень созревания рыбы. Соленость продуктов составила от 2 до 3,5 %, что вполне приемлемо для слабосоленого рыбного продукта. Буферность продукта оказалась в пределах от 60 до 100 градусов, что свидетельствует о начальной стадии созревания.

В дальнейшем планируется проведение исследований по модификации рецептурного состава и установлению срока годности формованного продукта.

Таким образом, результаты проведенных экспериментов по созданию нового формованного продукта можно признать положительными, а выбранное направление исследований – перспективным.

Выводы

1. Проведены экспериментальные исследования по созданию нового формованного малосолёного ароматизированного продукта на основе филе путассу и растительных добавок.

2. Определены органолептические и физико-химических показатели малосолёного продукта из филе путассу и растительных ингредиентов.

3. Найдены наиболее приемлемые композиции созданных формованных изделий, в состав которого входят ароматизированное малосолёное филе путассу, грецкий орех и морковь, а также формованный малосолёный продукт с добавлением имитированной икры.

Библиографический список

1. Гроховский, В. А. Новые виды формованных продуктов из гидробионтов / В. А. Гроховский // Рыб. хоз-во. – 2011. – № 5. – С. 107–110.

2. Гроховский, В. А. Научно-технические достижения Мурманского государственного технического университета в области использования рыбных ресурсов / В. А. Гроховский // Национальные интересы России и экономика морских коммуникаций в Арктике : материалы V Всероссийской морской научно-практической конференции, 29–30 мая 2014 г. – Мурманск : МГТУ, 2014. – С. 146–149.

Исследования пресервов из филе скумбрии с добавлением икорно-масляной заливки в процессе хранения

Молчановский И. А., Гроховский В. А., Майорова А. А. (г. Мурманск, ФБГОУ ВПО "Мурманский государственный технический университет", кафедра технологий пищевых производств, e-mail: moliv78@mail.ru, v.grokhovsky@mail.ru, 2984657@mail.ru)

Аннотация. Проведены исследования разработанных пресервов из филе скумбрии с добавлением икорно-масляной заливки по комплексу показателей в процессе длительного хранения при температуре от 0 до минус 8 °С. По результатам органолептических, химических и микробиологических исследований нового продукта установлен рекомендуемый срок годности его, равный четырём месяцам. Разработаны проекты ТУ и ТИ на новый пресервный продукт.

Abstract. Researches developed semi-preserved mackerel fillet with caviar and pouring oil on a range of indicators in the process of long-term storage at a temperature of 0 to minus 8 °C. According to the results of sensory, chemical and microbiological tests of the new product is installed the recommended expiration date is equal to four months. The project is designed to TU and TI on the new product of preserves.

Ключевые слова: пресервы, филе скумбрии, икра морских ежей, икорно-масляная заливка, органолептические, химические и микробиологические показатели, срок годности.

Key words: preserves, mackerel fillets, eggs of sea urchins, caviar- oil pouring, organoleptic, chemical and micro-biological analysis, preliminary shelf life.

В МГТУ проводятся многоплановые исследования по созданию новых видов пищевых продуктов с использованием уникального ингредиента и икры морских ежей [1, 2].

Известно, что икра морских ежей используется не только как ценный пищевой продукт, но и как высокоэффективная лечебно-профилактическая натуральная пищевая добавка. Установлено, что ее употребление в пищу повышает физическую и умственную работоспособность, устойчивость организма к неблагоприятным и токсичным факторам. Снижает утомляемость, улучшает общее самочувствие, внимание и память, а также обменные процессы. Кроме того, употребление икры морских ежей оказывает благоприятное действие на сердечнососудистую систему и функцию щитовидной железы [2].

На кафедре технологий пищевых производств МГТУ были проведены эксперименты по созданию нового пресервного продукта с использованием филе скумбрии, икры морских ежей и растительного масла (подсолнечного рафинированного и дезодорированного).

Нельзя не отметить того, что добавление к филе скумбрии определённой дозы икры морских ежей превратит эти пресервы из ординарного, мало замечаемого потребителями продукта, в пищевое изделие премиум-класса, имеющее как неповторимые гастрономические достоинства, так и обогащённое целым спектром ценнейших нутриентов.

Поскольку в результате поисковых экспериментальных работ было решено икру морских ежей добавлять к филе скумбрии в виде икорно-масляной эмульсии, опытным путём были установлены оптимальная дозировка такой заливки, которая составила 22,54 %, или 27 г на 1 банку массой нетто 120 г., и общий композиционный состав нового вида пресервов. Данные представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Композиционный состав пресервов из филе скумбрии в икорно-масляной заливке (масса нетто 120 г)

Филе скумбрии атлантической солёное		Подсолнечное масло рафинированное и дезодорированное		Икра морских ежей свежая	
г	%	г	%	г	%
93,0	77,5	20,0	16,7	7,0	5,8

Композиционный состав нового вида пресервов соответствуют требованиям ГОСТ 7453-86 "Пресервы из разделанной рыбы. Технические условия", по которому массовая доля рыбы должна быть не менее 75 %, а массовая доля заливки – не более 25 %.

Далее изготовленный по оптимальным параметрам новый пресервный продукт из филе скумбрии с добавлением икорно-масляной заливки подвергался органолептическим, химическим и микробиологическим исследованиям.

Исследования органолептических, химических и микробиологических показателей рыбных пресервов с добавлением икорно-масляной заливки проводили сразу же после изготовления, а затем на 60, 120 и 150 сутки.

Результаты исследования по органолептическим показателям, содержанию аминного азота и буферности, характеризующих степень созревания изготовленных новых пресервов, приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Результаты органолептических и химических исследований нового пресервного продукта в процессе хранения

Наименование показателей	Продолжительность хранения, сут.			
	0	60	120	150
Органолептическая оценка, баллы	19,42 ± 0,12	18,76 ± 0,08	16,25 ± 0,02	14,15 ± 0,1

Окончание таблицы 2

Наименование показателей	Продолжительность хранения, сут.			
	0	60	120	150
Содержание аминного азота (АА), % к общему азоту (ОА)	1,33 ± 0,003	6,52 ± 0,02	10,59 ± 0,21	13,56 ± 0,12
Буферность, град.	93 ± 1,5	130 ± 2,2	176 ± 1,8	191 ± 2,1

Анализ результатов исследования продукта в процессе хранения показывают, что органолептические показатели качества пресервов в течение двух месяцев имели отличную оценку (19,42 и 18,76 балла соответственно), к окончанию четвертого месяца хорошую (16,25 балла), а через пять месяцев – только удовлетворительную (14,15), причём на нижнем пределе.

Содержание аминного азота и показатель буферности продукта при хранении закономерно возрастали, и если после 120-ти суточного хранения они характеризовали пресервы как хорошо созревшие (АА/ОА имело значение 10,59 %, а буферность 176 градусов), то через 150 суток эти показатели (соответственно 13,56 % и 191 градус) имели очень высокие значения, что характерно для перезревших пресервов.

Такие же закономерности прослеживаются при определении микробиологических показателей созданных пресервов, которые представлены в табл. 3 и рис. 1.

В течение 4 месяцев хранения количество МАФАНМ составило $2,8 \times 10^4$ КОЕ/г. и не превысило нормативного значения его ($2,0 \times 10^5$ КОЕ/г) [3]. Аналогичная картина с ростом плесеней и дрожжей, содержание которых через 4 месяца (соответственно 70 и 10 КОЕ/г) не превысило нормативов (100 и 10 КОЕ/г соответственно).

Таблица 3 – Микробиологические исследования пресервов с добавлением икры морских ежей

Наименование показателей	Нормативное значение [3]	Результаты испытаний в течение периода хранения, сут.			
		0	60	120	150
Количество мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов (МАФАНМ), КОЕ/г, не более	$2,0 \times 10^5$	$7,4 \times 10^2$	$3,6 \times 10^3$	$2,8 \times 10^4$	$4,6 \times 10^5$
Бактерии группы кишечной палочки	в 0,01 г не допускаются	не обнаружены	не обнаружены	не обнаружены	не обнаружены
<i>Escherichia coli</i>	не нормируется	не обнаружены	не обнаружены	не обнаружены	не обнаружены

Окончание таблицы 3

Наименование показателей	Нормативное значение [3]	Результаты испытаний в течение периода хранения, сут.			
		0	60	120	150
<i>Staphylococcus aureus</i>	в 1,0 г не допускаются	не обнаружены	не обнаружены	не обнаружены	не обнаружены
Сальмонеллы	в 25 г не допускаются	не обнаружены	не обнаружены	не обнаружены	не обнаружены
<i>L.monocytogenes</i>	в 25 г не допускаются	не обнаружены	не обнаружены	не обнаружены	не обнаружены
<i>Proteus</i>	в 0,1 г не допускаются	не обнаружены	не обнаружены	не обнаружены	не обнаружены
Сульфитредуцирующие клостридии	в 0,01 г не допускаются	не обнаружены	не обнаружены	не обнаружены	не обнаружены
Дрожжи, КОЕ/г, не более	100	менее 10	10	70	120
Плесени, КОЕ/г, не более	10	менее 10	менее 10	10	30

Вместе с тем, через 5 месяцев хранения все числовые микробиологические показатели пресервов превысили действующие нормативы.

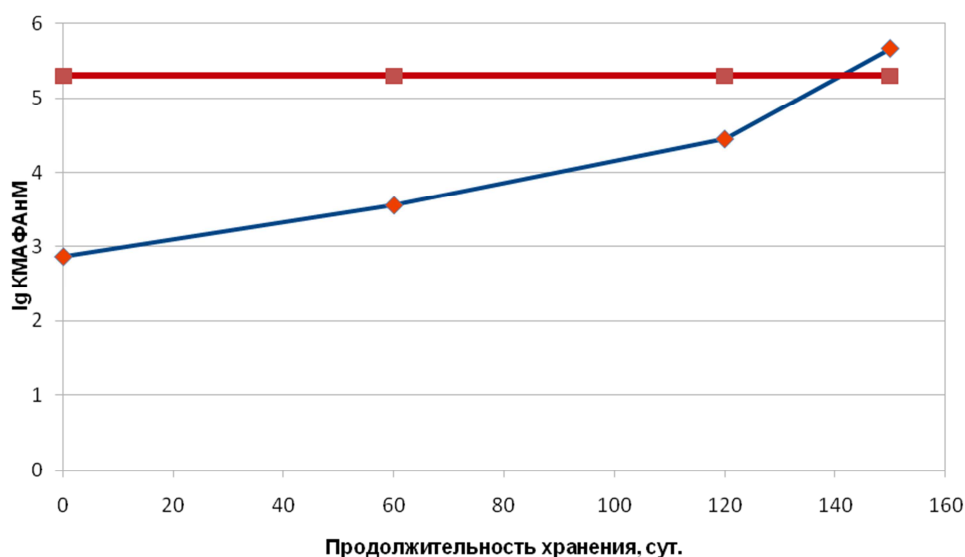


Рисунок 1 – Изменение количества МАФАНМ в пресервах в процессе пятимесячного хранения

Положительным фактом, выявленным при микробиологических исследованиях, является то, что в течение этого длительного срока хранения в пресервах не было обнаружено патогенной микрофлоры, такой как, бактерии группы кишечной палочки, *Staphylococcus aureus*, сальмонеллы, *L. monocytogenes*, сульфитредуцирующие клостридии и другие.

Анализ органолептических химических и микробиологических показателей безопасности и качества однозначно свидетельствует о том, что рекомендуемый срок годности составляет 4 месяца.

По результатам проведённых исследований были разработаны проекты ТУ и ТИ на изготовление пресервов из филе скумбрии с добавлением икорно-масляной заливки.

Образцы майонезного соуса с добавлением икры морских ежей, ламинарии и крапивы экспонировались на дегустационных конкурсах в 2014 и в 2015 гг. на СНТК-2014 и СНТК-2015, а также на XVI Международной специализированной выставке "Море. Ресурсы. Технологии – 2015" (г. Мурманск), где были удостоены диплома "За активное участие в выставке и вклад в научное обеспечение разработки новых технологий получения пищевых продуктов из водных биоресурсов".

Выводы

1. По результатам экспериментов установлен композиционный состав пресервов из филе скумбрии в икорно-масляной заливке
2. Проведёнными органолептическими, химическими и микробиологическими исследованиями нового вида пресервов в процессе хранения установлен рекомендуемый срок годности – 4 месяца при температуре от 0 до минус 8 °С.

Библиографический список

1. Гроховский, В. А. Разработка технологии майонезного соуса с добавлением икры морских ежей, ламинарии и крапивы // В. А. Гроховский, И. А. Молчановский, А. Г. Бондаренко / Вестник МГТУ : Труды Мурманского государственного технического университета. – 2015. – Т. 18. – № 4. – С. 627–636.
2. Молчановский, И. А. Использование икры морских ежей в технологии рыбных пресервов и майонезных соусов / И. А. Молчановский, В. А. Гроховский // Инновационные и современные технологии пищевых производств : материалы Международной научно-технической конференции – Владивосток : Дальрыбвтуз, 2013. – С. 117–120.
3. Гигиенические требования по безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы : СанПиН 2.3.2.1078–01 : [утв. Гл. санитар. врачом Рос. Федерации 06.11.01 : введ. в действие 01.09.02.]. – М. : Минздрав России [и др.], 2002. – 164 с. – (Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации. 2.3.2. Продовольственное сырье и пищевые продукты) (Государственные санитарно-эпидемиологические правила и нормативы).

Разработка нового вида структурированного рыбного продукта

Николаев Д. А., Дубровин С. Ю., Куранова Л. К. (г. Мурманск, ФГБОУ ВПО "Мурманский государственный технический университет", кафедра технологий пищевых производств, e-mail: kuranova@rambler.ru)

Аннотация. В данной статье рассматриваются перспективы развития изготовления современных рыбных продуктов, исследуются реологические и органолептические свойства структурированного рыбного продукта на желатиновой основе, приводится методика определения реологических характеристик продукта, проводятся сравнения числа пенетрации и усилий резания при различных концентрациях желатины.

Abstract. This article focuses on the prospects of development of modern fish products, explores rheological and organoleptic properties of fish products structured on the gelatin basis, adduce technique for designate the rheological characteristics of the product, carried comparison of the coefficients of penetration and cutting force at different concentrations of gelatin.

Актуальность исследования заключается в описании разработки принципиально нового структурированного рыбного продукта с учетом его реологических и органолептических свойств для расширения продовольственного ассортимента, а также в разработке универсальной методики определения реологических характеристик продукта и его возможных аналогов.

Цель: отработка параметров технологии нового структурированного рыбного продукта на желатиновой основе.

Задачи:

1. Отработка концентрации желатины, используемой в технологии изделия:

- модернизация методики определения прочностных свойств продукта;
- исследование влияния количества желатины на реологические свойства продукта.

2. Исследование органолептических свойств полученного продукта.

Одним из важнейших направлений социальной и экономической политики России является стабилизация продовольственного рынка и расширение ассортимента отечественной продукции. Краеугольным камнем данной задачи является увеличение объемов производства с использованием современного оборудования, а также расширение ассортимента предлагаемых товаров. В своем большинстве такие технологии предусматривают для рыбных продуктов использование глубокой разделки рыбы и применение различных пищевых добавок [8].

Структурированные продукты являются перспективной сферой развития общественного питания и относятся к категории продукции нового поколения с заданным составом, структурой и свойствами, которые можно реализовывать как широкому кругу потребителей, так и в рамках профилактического, лечебного и диетического питания. Для создания большинства из структурированных пищевых продуктов используются специальные вещества, позволяющие продукту сохранять заданную форму, которые называются структурообразователи.

Одним из новых и малоизученных направлений использования белка, содержащегося в мелких и пониженной товарной ценности рыбах является получение фарша типа сурими и производство на его основе формованной продукции, в том числе аналогов гастрономических продуктов морского происхождения (крабового мяса, мускула гребешка) [1], однако данный белок можно использовать и для формирования питательных свойств структурированных продуктов с применением желатины, агара, гуммиарабика, а также других структурообразователей. В процессе технологической обработки данного типа сырья большое практическое значение имеет сохранение влагоудерживающей способности мяса рыбы на уровне свежей, поскольку низкая влагоудерживающая способность сопровождается самопроизвольным отделением тканевого сока, содержащего важнейшие пищевые вещества – белки, органические экстрактивные и минеральные вещества [8]. Стабилизация же влагоудерживающей способности мяса рыбы позволяет увеличить выход и улучшить качество готовой продукции. Из веществ, стабилизирующих влагоудерживающую способность, наиболее известны фосфаты и протеолитические ферменты [2]. В настоящее время пищевая промышленность располагает рядом технологий производства гелеобразующих сред, в которых белково-полисахаридные комплексы часто применяются в качестве структурообразователей для получения гелей с определёнными структурно-механическими свойствами. Как правило, используется традиционный технологически процесс, где основу гелеобразующей среды составляет желатина или коллаген-содержащее рыбное сырьё [3]. В пищевой промышленности желатина применяется при производстве мороженого, для приготовления заливных мясных и рыбных продуктов, студней, зельцев, консервов, варенья, а также в качестве стабилизаторов эмульсий при изготовлении муссов, майонезов и пр. [4, 5].

Желатина проявляет при определенных условиях способность к гелеобразованию. В водных растворах макромолекулы желатины находятся в виде клубков (гибкие цепи). Однако при температуре 35–40 °С в макромолеку-

лах желатина имеет место конформационный переход "клубок – спираль" (жесткая цепь), в результате чего система переходит в гелеобразное состояние. Физические свойства гелей желатины зависят от концентрации белка, размера молекулярного порядка компонентов, температуры, присутствия солей и других реагентов [6]. Прочность и жесткость гелей из желатины пропорциональны концентрации белков и увеличиваются с ростом молекулярной массы полипептидов. В водных растворах желатина подвергается интенсивному гидролизу до соединений с малой молекулярной массой. Гидролиз происходит интенсивнее при высоких температурах и экстремумах pH [1, 6, 11]. Реологические свойства рыбного продукта на основе желатины напрямую зависят от ее концентрации. В работе над структурируемым продуктом использовали щелочную желатину типа В с твердостью по Блуму 225 (Gelatin Type B from bovine skin 225 Bloom) производства Sigma-Aldrich, изоэлектрическая точка которого pI 5.0. Массовая доля влаги 10.2 %, массовая доля золы (в сухом остатке) 1.6 %. Средневязкостная молекулярная масса = 81000 [7]. Его замачивали на 40 минут для набухания, а затем вводили 0,1 % лимонной кислоты, после чего растворяли на водяной бане при температуре 60 °С. В полученный раствор желатины добавляли наполнитель из солено-сушеной рыбы и разливали в предварительно подготовленную тару.

Органолептические свойства продукта представлены ниже.

Таблица 1 – Органолептические свойства структурированного рыбного продукта

Наименование показателя	Характеристика
Вкус, запах и цвет	Созревшей солено-сушеной/вяленой рыбы, характерно выраженные, без постороннего привкуса и запаха
Консистенция	Студнеобразная. Затяжистая
Форма	Правильная, соответствующая формам, с четким контуром, без деформации
Поверхность	Матовая

Исходя из полученных данных, по своим органолептическим свойствам продукт соответствует ближайшему нерыбному аналогу [9].

В настоящее время не для всех органолептических показателей, оценивающих структурно-механические свойства пищевых продуктов, существуют адекватные методы объективной оценки. Взамен субъективных показателей, зависящих от индивидуальных сенсорных ощущений дегустатора, предложено использовать такие объективные реологические показатели, как "усилие резания", "число пенетрации", с помощью которых можно инструментально

оценить прочностные свойства продукта. На кафедре ТПП авторами статьи разработан инструментальный метод оценки качества структуры гидробионтов с использованием прибора "Food Checker" (прочностномер, гелометр) [10]. "Food Checker" (Япония) представляет собой комплекс испытательного прибора и измерительного устройства, оснащённый регистрирующим приспособлением (самописцем). Прибор укомплектован набором рабочих органов – инденторов и режущих насадок различной конфигурации и размеров. На вертикальной стойке прибора находится измерительный столик, на который помещается исследуемый образец. Столик перемещается в вертикальном направлении, образец приводится в контакт с рабочим органом, вследствие чего прилагаемая нагрузка передаётся с помощью электромагнитной схемы на измерительно-показывающее устройство: стрелочный индикатор.

В связи с тем, что новый структурированный продукт имеет существенные качественные отличия от известных рыбных продуктов, авторами разработана методика проведения измерения его реологических показателей: определён размер образца, оптимальное сечение реза (10 x 10 мм), выбран рабочий режущий орган прибора (нож) – при измерении "усилия резания", глубина проникновения индентора (10 мм) – при измерении числа пенетрации. Результат измерений определяли по пиковому значению приложенной нагрузки на стрелочной шкале прибора.

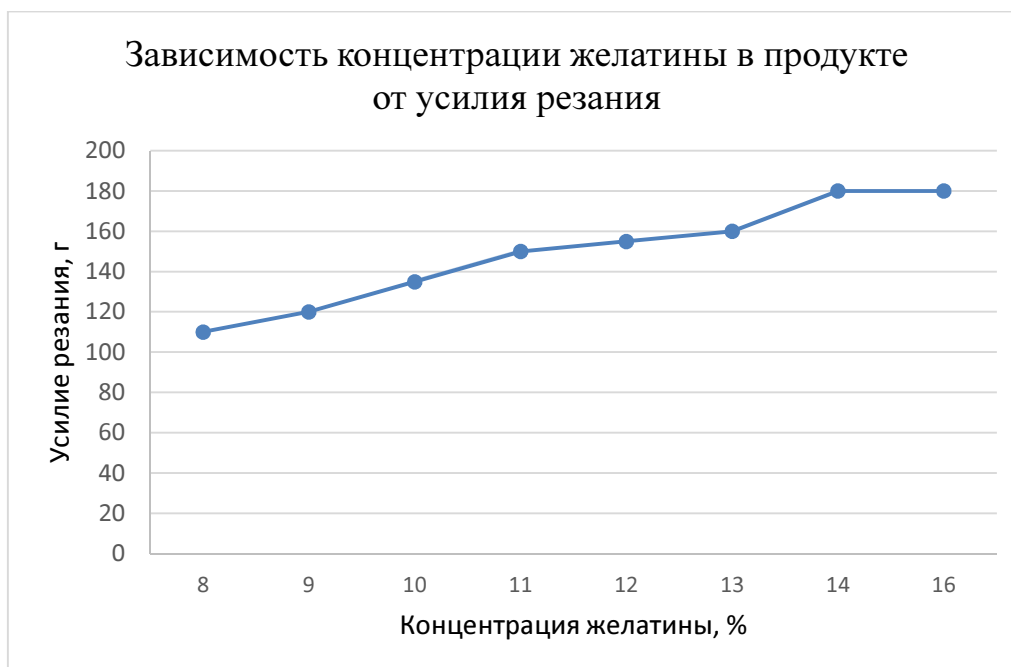


Рисунок 1 – Зависимость усилия резания в структурированном продукте от концентрации желатины

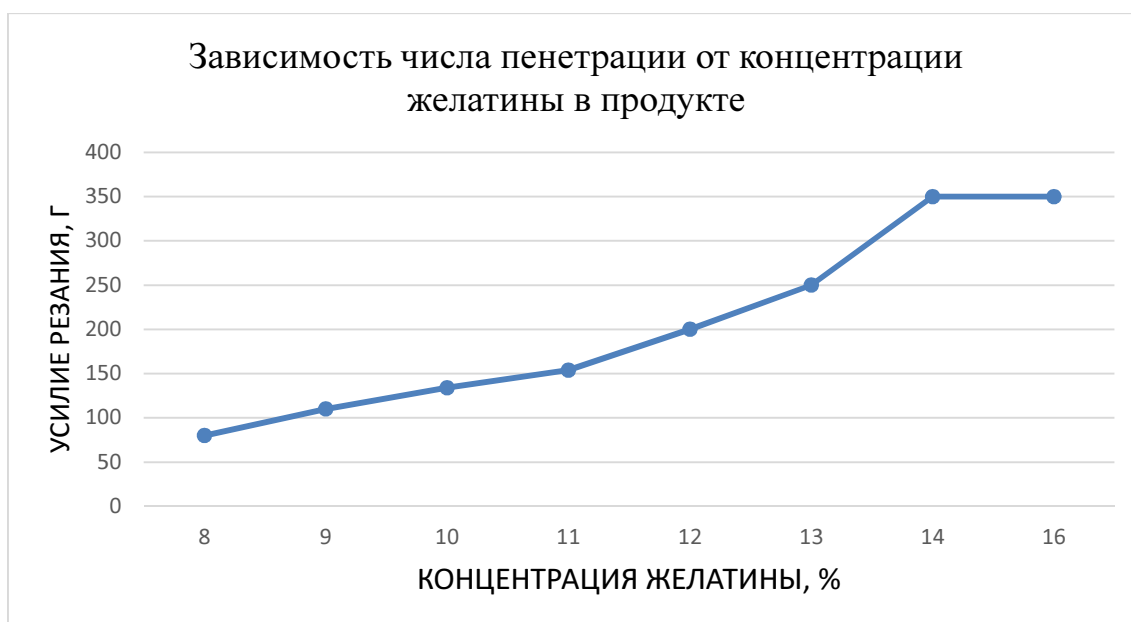


Рисунок 2 – Зависимость числа пенетрации в структурированном продукте от концентрации желатины

Таблица 2 – Сравнение показателей числа пенетрации (Р, г) в зависимости от концентрации желатины (%) и глубины проникновения (мм)

Р, г на 4 мм	С, %	Р, г на 10 мм	С, %
80	8	80	8
110	9	110	9
132	10	134	10
154	11	158	11
200	12	200	12
250	13	250	13
350	14	350	14
352	16	350	16

Выводы

1. Разработана новый вид продукции "Мармеладный дельфин".
2. Органолептические свойства продукта в целом соответствуют требованиям действующей нормативной документации на аналогичные нерыбные структурированные продукты.
3. Модернизирована методика измерения реологических показателей (усилия резания, числа пенетрации) качества структуры нового вида структурированного продукта на приборе "Food Checker". Методику рекомендовано использовать как для оценки качества продукта, а также при оптимизации технологических процессов изготовления продукта и его аналогов.
4. Определена близкая к оптимальной концентрация желатины, при которой реологические свойства продукта остаются неизменными.

5. Продукт с условным названием "Мармеладный дельфин" экспонировался на 17-й международной выставке "МРТ-2016", где получил положительную оценку посетителей в Дегустационном конкурсе продукции в рамках работы круглого стола "Инновационные технологии переработки водных биоресурсов Арктики".

Библиографический список

1. Богданов, В., Сафронова Т. Структурообразователи и рыбные композиции. – М. : Вниро, 1993. – 178 с.

2. Антипова, Л. В. Пищевые добавки и ингредиенты для лучшего вкуса / Л. В. Антипова, И. Н. Толпыгина // Рыбное хозяйство. – 2002. – № 4. – С. 66–68.

3. Данкбарас, И. В. Разработка технологии производства рыбы в желейной заливке с использованием казеината // Дис. ... канд. техн. наук. Кемерово : ГОУ ВПО Кемеровский технологический институт пищевой промышленности, 2006. – 123 с.

4. Джафаров, А. Ф. Производство желатина / А. Ф. Джафаров. – М. : Агропромиздат, 1990. – 284 с.

5. Рыбные отходы – ценное сырье / А. Б. Киладзе / МГАВМиБ им. К. И. Скрябина // Рыбное хозяйство. – 2004. – № 3. – С. 58.

6. Панков, С. М. Студнеобразное состояние полимеров. – М. : Химия, 1974. – 255 с.

7. Реологическое поведение гелей желатины с добавками анионного полисахарида [Текст] / А. А. Маклакова [и др.] // Известия Калининградского государственного технического университета. – 2012. – № 25. – С. 90–97. Библиогр.: с. 97.

8. Бессмертная, И. А. Технология вяленой и сушено-вяленой рыбной продукции глубокой разделки с использованием ВАД / И. А. Бессмертная, М. С. Агеева, Ю. А. Петрова // Известия Калининградского государственного технического университета. – 2009. – № 16. – С. 50–58.

9. ГОСТ 6442-89 Мармелад. Технические условия. – Москва : Изд-во стандартов, 1989. – 7 с.

10. Куранова, Л. К., Корчунов В. В. Реологические показатели качества пищевой продукции и инструментальные методы их оценки на приборе "Food Checker" (Япония). "Молодой учёный", № 2. – 2013. – С. 39–42.

11. Kinsella, I. E. Functional properties of food proteins: thermal Modification involving denaturation and gelation. Food science and technology: Present Status, and Future. Dir. Proc., 6-th tot. Cong., Dublin, Sept. – 1983. – P. 226–246.

Использование новых видов заливок на основе полисахаридов в технологии консервов

Николаенко О. А.¹, Куранова Л. К.¹, Кучина Ю. А.², Воронько Н. Г.²

¹ (г. Мурманск, ФГБОУ ВПО "Мурманский государственный технический университет", кафедра технологий пищевых производств, e-mail: kuranova@mstu.edu.ru)

² (г. Мурманск, ФГБОУ ВПО "Мурманский государственный технический университет", кафедра химии)

Аннотация. Исследованы реологические свойства фукусовых экстрактов, полученных в процессе переработки фукуса, и приготовленных на их основе желатиновых растворов. Установлена возможность использования их в качестве заливок для изготовления консервов в желе.

Abstract. Are investigated the rheological properties of the fucus extracts, obtained in the process of processing fucus, and the prepared on their basis gelatinous solutions. Is established the possibility of their use as the fillings for preparing the canned foods in the jelly.

Ключевые слова: реология, экстракт, желатиновые растворы, консервы.

Keyword: rheology, extract, gelatinous solutions, the canned foods.

В настоящее время возросло потребление рыбных продуктов, и, как следствие, объемы их производства. Морские биоресурсы в арктическом регионе остаются недоиспользованными. В связи с этим актуальной проблемой является комплексная переработка водных биоресурсов, включая водоросли, с целью получения функциональных и ценных продуктов различного назначения.

В последние годы в пищевой промышленности наблюдается увеличение спроса на новые биополимерные комплексы, которые могут быть использованы в качестве желирующих компонентов за счёт их высокой гелеобразующей способности. В качестве таких биополимеров могут быть использованы природные полисахариды морских бурых водорослей, в частности фукусовых. Из фукусовых в Баренцевом и Белом морях встречаются: *Ascophyllum nodosum*, *F.distichus*, *F.serratus*, *F.spiralis*, *F.Vesiculosus* [1]. Промысловыми являются массовые крупные водоросли – *F.vesiculosus* и *Ascophyllum nodosum*.

Фукусовые водоросли являются ценным сырьём, содержат большое количество полисахаридов (альгинатов, фукоиданов, ламинарана) [2].

Альгиновая кислота и её соли способны к 200–300-кратному поглощению воды, образуя гели, для которых характерна высокая кислотоустойчивость. В пищевой промышленности они используются в качестве эмульга-

торов, стабилизаторов, желирующих и влагоудерживающих компонентов. В тканях водорослей альгиновые кислоты находятся в форме калиевых, натриевых или кальциевых солей, входящих в состав клеточных стенок, локализованных в межклеточных пространствах слизевых каналов. Бурые водоросли используются в качестве источника альгинатов с целью получения из них неочищенных биогелей, что является альтернативой и позволяет решать многие проблемы связанные с комплексным использованием сырья и обеспечением населения альгинатсодержащими продуктами [3].

Таким образом, разработка технологий получения структурированных продуктов питания (гидрогелей) на основе таких биополимеров морского происхождения, как полисахариды морских водорослей, представляется актуальным и перспективным направлением.

Целями данной работы являлись:

- исследование реологических свойств растворов биополимеров, полученных в процессе переработки фукуса;
- рекомендации по использованию фукусовых экстрактов в качестве желирующих заливок.

Объектами исследований являлись фукус пузырчатый (*F. vesiculosus*) и фукус узловатый (*Ascophyllum nodosum*), которые были собраны и высушены в естественных условиях в губе Дальнезеленецкая Баренцева моря.

Проведённые авторами исследования подтвердили возможность и перспективность использования фукусов для изготовления широкого спектра пищевой продукции: соусов, йогуртов, джемов, кулинарной продукции – салатов, паштетов и начинок мучных изделий [4]. Достаточно большие перспективы имеет использования фукуса для выработки различных видов консервов [5].

Первичная обработка сухой водоросли для производства всех перечисленных видов пищевой продукции включает в себя его восстановление путём замачивания (экспозиции) в воде в течение определённого времени с последующей промывкой от механических загрязнений (песка, ракушек и т. п.).

После замачивания фукусовых водорослей их ткани содержат высокие концентрации минеральных веществ, не позволяющие их дальнейшее использование без дополнительной обработки. Поэтому в технологии производства консервов и кулинарной продукции из водоросли предусмотрена термическая обработка, обеспечивающая не только улучшение органолептических характеристик, но и повышение усвояемости готовой продукции организмом.

В результате проведенных работ были разработаны режимы предварительной обработки сухого фукуса. Восстановление (набухание): продолжи-

тельность экспозиции в воде (гидромодуль 10) с температурой (20 ± 5) °С в течение 1–1,5 часов; варка восстановленной водоросли в воде (гидромодуль 2,5) при температуре (95 ± 5) °С в течение 1 часа [6].

Получаемые при предварительной обработке фукусов водные экстракты представляют растворы биополимеров, обладающие высокими реологическими свойствами. Для изучения реологических свойств экстрактов, полученных после восстановления и варки фукуса определяли их вязкость и прочность на приборе Реометр "VSR+SALS" .

Результаты измерений и описание исследованных образцов экстрактов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты определения вязкости и прочности образцов фукусовых экстрактов

№ образца	Вид экстракта	Вязкость, мПа x сек
1	Экстракт после восстановления фукуса в воде в соотношении	1,44
2	Экстракт после варки восстановленного фукуса в воде в соотношении	4,3

Из представленных результатов видно, что наибольшей вязкостью обладают экстракты, приготовленные путём варки восстановленного фукуса (4,3 мПа x сек – образец 2).

Фукусовые экстракты не обладают прочностными свойствами, поэтому не могут быть использованы (в "чистом" виде) как структурообразователи в желирующих заливках. Однако они являются высоковязкими растворами, что предполагает возможность их использования в качестве загустителей, например, при изготовлении стартовых и производственных кормов рыб. Для придания фукусовым экстрактам прочностных свойств было решено использовать желатину.

Модификация желатины путём её включения в (био)полиэлектrolитных комплексов (ПЭК) (био)ПЭК с каким-либо заряженным полисахаридом является эффективным способом регулирования реологических свойств желатиновых гелей [7]. В этой связи для придания растворам прочностных свойств авторы использовали пищевую желатину, получаемую путём гидролиза животного коллагена.

Желатиновые растворы различной концентрации готовили следующим образом: желатину замачивали в воде при соотношении желатины и воды 1 : 8 в течение 2 часов, нагревали до температуры 60 °С и добавляли расчётное количество воды (образец 8) или двойного фукусового экстракта

(образцы 4–7), полученного путём варки восстановленного фукуса в первичном экстракте после восстановления водоросли (двойной фукусовый экстракт – образец 3).

Результаты исследований реологических свойств желатиновых растворов концентрацией от 1 до 5 % , приготовленных на фукусовом экстракте, приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты определения вязкости и прочности образцов желатиновых растворов

№ образца	Концентрация желатины, %	Вид растворителя	Вязкость, мПа x сек	Прочность, Па
3	0	двойной фукусовый экстракт	1,62	–
4	1,0	двойной фукусовый экстракт	2,46	0
5	2,5	двойной фукусовый экстракт	3,06	0
6	3,3	двойной фукусовый экстракт	11,2	4,0
7	5,0	двойной фукусовый экстракт	32,5	18,5–19,0
8	5,0	вода	7,64	9,5

Как видно из полученных данных, при использовании желатины растворы имеют более высокие реологические показатели: реологические свойства растворов возрастают: вязкость 5 %-го раствора увеличивается почти в 20 раз (образцы 3 и 7). При использовании в качестве растворителя желатины двойного экстракта фукуса, вязкость раствора по сравнению с вязкостью водного раствора той же концентрации возросла в 4,2 раза (образцы (7 и 8), прочность – в 2 раза. Снижение концентрации желатины уменьшает реологические свойства раствора.

С учётом полученных данных можно рекомендовать использование растворов желатины и фукусовых экстрактов для приготовления желирующих заливок в технологии рыбных консервов в желе. Однако реологические свойства 5 %-х желатиновых растворов оказались недостаточными для формирования прочного геля, способного застывать и сохранять структуру после стерилизации консервов. Кроме этого, буро-коричневый цвет двойного фукусового экстракта не позволил использовать его в качестве заливки при изготовлении натуральных консервов в желе.

Проведены опытно-экспериментальные работы по изготовлению консервов "Сайда-филе в желе" с использованием желирующих заливок –10 %-х растворов желатины в воде и в фукусовых экстрактах, полученных после варки восстановленной водоросли в воде.

Экстракт готовили путём варки восстановленного фукуса в воде (соотношение ф : в = 1 : 2,5) с последующим его отделением фильтрацией или

декантацией. Полученный экстракт использовали для приготовления заливок: 10 %-х растворов пищевой желатины в воде – вариант 9 и в фукусовых экстрактах разных концентраций (цельном – вариант 10 и разведённом в 2 раза – вариант 11).

Для определения влияния на прочностные свойства заливок внесённого в консервы рыбного сырья и длительного воздействия высокой температуры (120° в течение 50 минут) исследованию подвергали как исходные желирующие заливки (до стерилизации), так и заливки, прошедшие стерилизацию. Измерения проводились при температуре $+4^{\circ}\text{C}$, скорость измерений – 1 сек^{-1} . Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Прочностные свойства заливок

№ образца	9	10	11
Прочность, Па (до стерилизации)	$1,81 \times 10^3$	$1,14 \times 10^3$	$3,63 \times 10^2$
Прочность, Па (после стерилизации)	$1,04 \times 10^2$	$4,97 \times 10^1$	0

Как показали исследования, прочностные свойства 10 % растворов желатины растворов при стерилизации резко снижаются. Это объясняется не только влиянием на прочностные свойства заливок длительного воздействия высокой температуры, но и снижением концентрации растворов за счёт привнесённой из рыбы воды в процессе массопереноса, происходящего при тепловом воздействии на сырьё. Полученные в процессе исследований результаты будут учтены в последующих работах при разработке консервированной рыбопродукции в желе.

Образцы рыбных консервов в желе экспонировались в ходе работы Круглого стола "Взаимодействие науки и бизнеса", проводимого в рамках Международной специализированной выставки "Море. Ресурсы. Технологии – 2016", где получили высокую оценку потребителей.

Выводы

– исследованы реологические свойства фукусовых экстрактов, полученных в процессе переработки фукуса, и приготовленных на их основе желатиновых растворов;

– установлена возможность использования растворов биополимеров, полученных в процессе переработки фукуса, для изготовления консервов в желе.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект № 14-08-98811 р_Севера) "Структурированные эмульсии как гидрогели комплексообразующих биополимеров из морских гидробионтов".

Библиографический список

1. Водоросли и их полисахариды в биотехнологии пищевых и лечебно-профилактических продуктах / А. В. Подкорытова // Материалы научной конференции, посвященная 70-летию С. М. Коновалова "Современное состояние водных биоресурсов", Владивосток, 25–27 марта, 2008. – С. 923–926.
2. Технология лекарственных и лечебно-профилактических средств из бурых водорослей / Е. Д. Облучинская. – Апатиты : Изд. Кольского научного центра РАН, 2005. – 164 с.
3. Получение водорослевого геля и БАВ из бурых водорослей *Laminaria spp.* Их спользование в лечебно-профилактическом питании и производстве пищевых продуктов / А. В. Подкорытова, Л. Х. Вафина, Е. А. Ковалева, В. И. Михайлов // в сборнике материалов первой международной научно-практической конференции "Повышение эффективности использования водных биологических ресурсов". – М. : изд-во ВНИРО, 2006. – С. 162–165.
4. Использование фукуса для производства пищевых продуктов. О. А. Николаенко, Л. К. Куранова, М. А. Варзугина М. А., Я. Н. Настушенкова 2013. – [Электронный ресурс] : материалы междунар. науч.-техн. конф., Мурманск, МГТУ, 2013. – С. 1253–1257.
5. Исследование возможности создания комбинированных рыбных консервов с использованием фукусовых водорослей. Николаенко О. А., Куранова Л. К., Варзугина М. А. Материалы XIII международной научно-практической конференции "Инновационные технологии в пищевой промышленности", 1–2.10.2014 г., республика Беларусь, Минск, 2014. – С. 38–42.
6. Фукусовые водоросли Арктического региона – характеристика, направления использования. Варзугина М. А., Макарчук Р. Н., Яворский А. С., Николаенко О. А., Куранова Л. К. Известия высших учебных заведений. Арктический регион, 2015. – № 1. – С. 46–52.
7. Реологические свойства гелей желатины с к-каррагинаном: роль полисахарида. С. Р. Деркач, Н. Г. Воронько, А. А. Маклакова, Ю. В. Кондратюк. Коллоидный журнал. – 2014. – Т. 76. – № 2. – С. 164–170.

Разработка режима пастеризации полуконсервов "Паштет из путассу, овощей и фукуса"

Николаенко О. А., Куранова Л. К., Темиржанова К. С. (г. Мурманск, ФБГОУ ВПО "Мурманский государственный технический университет", кафедра технологий пищевых производств, e-mail: kuranovalk@mstu.edu.ru)

Аннотация. В статье рассматривается разработка режима пастеризации нового вида полуконсервов, сроков хранения.

Abstract. The article discusses the development of a new type of mode pasteurization of canned food, shelf life.

Ключевые слова: режим пастеризации, полуконсервы, срок хранения

Key words: mode pasteurization, canned food, shelf life

На кафедре технологий пищевых производств МГТУ основании обобщения литературных данных и результатов собственных исследований биохимического, минерального состава и микробиологической оценки фукусовых водорослей обоснована возможность использования этого вида сырья Арктического региона для создания новых видов функциональных продуктов.

Повышенное внимание уделялось разработке технологий получения комбинированных продуктов с использованием рыбы, овощей и водорослей, так как комбинирование свойств рыбных и растительных тканей способствует решению проблемы создания продуктов, адекватных формуле сбалансированного питания.

Проведённые ранее исследования показали возможность и перспективность использования фукуса в рецептурах консервов, соусов и некоторых видов кулинарной продукции. Были разработаны технологии новых видов кулинарных и консервированных паштетов из рыбы, овощей и фукуса, являющихся продуктами высокой биологической ценности, обладающими функциональными свойствами по содержанию йода, кальция, магния, фосфора [1–3].

С целью максимального сохранения вкусовых свойств продукта в течение продолжительного времени использовали дополнительную термическую обработку упакованного в герметичную тару продукта: пастеризацию.

Пастеризация – это тепловая обработка, как правило, при температуре от 70 до 100 °С, которая позволяет получать консервированную продукцию, приближенную по вкусовым свойствам к свежеприготовленным блюдам с высокой пищевой ценностью, и применять разнообразные современные упаково-

вочные материалы (полиэтилен, полиэтилен-полиамид, полипропилен и др.), а также традиционную консервную упаковку. Основным фактором, определяющим качественные характеристики пастеризованного продукта и сроки его хранения, является режим пастеризации паштета. Причём, для каждого вида упаковки, отличающейся типоразмерами, материалом, вместимостью, и конкретно используемого метода пастеризации должен быть разработан конкретный режим, отражающий температурно-временные параметры тепловой обработки.

В качестве упаковочных материалов была использована искусственная оболочка различного диаметра, полиэтиленовые пакеты, а также металлические консервные различной формы и вместимости (банки 3 – цилиндрические вместимостью 250 см³ и 38 К – конусные банки вместимостью 200 см³).

Для изготовления пастеризованных паштетов использовали те же операции, что и для изготовления кулинарной продукции. Приготовленный полуфабрикат фасовали в разные виды упаковочной тары: в металлические банки 3, 38 К (масса нетто 240 г и 190 г, соответственно), в полиэтиленовые пакеты или методом шприцевания набивался в искусственные (амифлекс) болочки диаметром 4,5 и 3,0 см.

Консервные банки с продуктом закатывались, пакеты – запаивались, батоны длиной от 5 до 11 см герметизировались путём перевязывания с двух сторон шпагатом либо клипсованием, после чего образцы подвергались термической пастеризации по разным режимам.

Консервные банки с продуктом закатывались, пакеты – запаивались, батоны длиной от 5 до 11 см герметизировались путём перевязывания с двух сторон шпагатом либо клипсованием, после чего образцы подвергались термической пастеризации по разным режимам.

Изготовленные образцы пастеризованных паштетов были заложены на хранение при температуре плюс (3–5) °С и подвергались микробиологическому и химическому анализам в процессе хранения.

По результатам предварительных исследований был выбран наиболее перспективный вид упаковки – металлическая банка 38 К, для которой разрабатывался режим пастеризации.

Проведены исследования полуконсервов "Паштет из путассу, овощей и фукуса" по комплексу микробиологических показателей для установления сроков годности.

При разработке режима пастеризации учитывалась микробиологическая характеристика исходного сырья. Контроль сырья включает в себя опреде-

ление санитарно-показательных микроорганизмов – КМАФАнМ (количество мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов) и микроорганизмов порчи – плесеней и дрожжей. Произведены испытания проб восстановленного фукуса, используемого для приготовления полу-консервов (исследования проводились в трех повторностях). Установлено, что КМАФАнМ восстановленного фукуса пред пастеризацией колебалось от $1,5 \times 10^2$ до $2,5 \times 10^3$ КОЕ в 1 г, что не превышает нормативных значений (норма $5,0 \times 10^4$ КОЕ в 1 г). Плесеней и дрожжей в 1 г менее 10. Данные результаты свидетельствуют о высоком качестве сырья, которое необходимо для установления безопасного режима пастеризации полу-консервов и продолжительного срока хранения.

Исследования полу-консервов "Паштет из путассу, овощей и фукуса" проводились на соответствие СанПиН 2.3.2.1078-01, пункт 1.3., инд. 1.3.2.7. Хранение в течение 125 суток при температуре 0 – +4 °С, упаковка – герметично закрытая жестяная банка, обеспечивающая отсутствие доступа кислорода. По разработанной технологии на оборудовании учебно-экспериментального цеха была изготовлена партия полу-консервов "Паштет из путассу, овощей и фукуса" в металлических банках 38 К. Пастеризацию проводили в автоклаве АВК-30 М по режиму

$$\frac{10 - 90 - 20}{90 \text{ } ^\circ\text{C}},$$

пастеризация и охлаждение водой.

Изготовленные образцы пастеризованных паштетов были заложены на хранение при температуре плюс (3–5) °С и подвергались микробиологическому и химическому контролю в процессе хранения. Результаты исследований отражены в протоколах испытаний и представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Микробиологические исследования полу-консервов

Наименование показателей	Значение показателя по НД	Срок хранения, сут.						
		0	35	50	65	95	110	125
Мезофильные аэробные и факультативно-анаэробные микроорганизмы (КМАФАнМ), КОЕ в 1 г, не более	2×10^2	менее 5×10^1	менее 5×10^1	менее 5×10^1	менее 5×10^1	2×10^2	2×10^2	2×10^2

Окончание таблицы 1

Наименование показателей	Значение показателя по НД	Срок хранения, сут.						
		0	35	50	65	95	110	125
Бактерии группы кишечных палочек (БГКП), в 1,0 г	не допускаются	не обнаружены	не обнаружены	не обнаружены	не обнаружены	не обнаружены	не обнаружены	не обнаружены
<i>Staphylococcus aureus</i> , в 1,0 г	не допускаются	не обнаружены	не обнаружены	не обнаружены	не обнаружены	не обнаружены	не обнаружены	не обнаружены
Сульфитредуцирующие клостридии, в 1,0 г	не допускаются	не обнаружены	не обнаружены	не обнаружены	не обнаружены	не обнаружены	не обнаружены	не обнаружены
Сальмонеллы, в 25 г	не допускаются	не обнаружены	не обнаружены	не обнаружены	не обнаружены	не обнаружены	не обнаружены	не обнаружены
<i>V. cereus</i> , в 1,0 г	не допускаются	не обнаружены	не обнаружены	не обнаружены	не обнаружены	не обнаружены	не обнаружены	не обнаружены

Из данных таблицы видно, что на протяжении всего срока хранения условно-патогенных и патогенных микроорганизмов не обнаружено. Значение КМАФАнМ к 95 суткам хранения приблизилось к нормативному, однако в течение последующих 30 суток оставалось на том же уровне и не превысило норму, что говорит о микробиологической устойчивости полуконсервов.

Физико-химические и органолептические исследования подтвердили высокое качество полуконсервов в хранении.

В результате исследований установлено, что выбранный режим пастеризации обеспечивает безопасность готового продукта в течение всего срока хранения. В дальнейшем будут проведены работы по научному обоснованию выбранного режима пастеризации с помощью тест-культуры.

Вывод.

Срок хранения пастеризованного рыбного паштета из путассу, овощей и фукуса, расфасованного в банку 38К (масса нетто 190 г), при температуре плюс (3–5) °С, – 4 месяца с момента изготовления продукта.

Библиографический список

1. Разработка технологии рыбораствительных консервов-паштетов из тресковых видов рыб / А. А. Ефремова, Л. К. Куранова, О. А. Николаенко // Вестник ВГТУ. – 2014. – № 1(59). – вып. 4. – С. 136–140.

2. Использование тресковых видов рыб при производстве консервов-паштетов / О. А. Николаенко, Л. К. Куранова, А. А. Ефремова // Пищевая промышленность: наука и технология. Республика Беларусь. – Минск, 2014. – № 3 (25). – С. 39–43.

3. Использование фукуса для производства пищевых продуктов / О. А. Николаенко, Л. К. Куранова, М. А. Варзугина, Я. Н. Настушенкова // Наука и образование – 2013. [Электронный ресурс] : материалы междунар. науч.-техн. конф., Мурманск, МГТУ, 2013. – С. 1253–1257.

Обоснование применения глубокого замораживания в технологии кулинарной продукции специализированного назначения из ската звездчатого

Павлова В. В., Саенкова И. В., Жмайлик В. С., Шокина Ю. В. (г. Мурманск, ФБГОУ ВПО "Мурманский государственный технический университет", кафедра технологий пищевых производств, e-mail: pavlovavv@mstu.edu.ru, shokinayuv@mstu.edu.ru)

Аннотация. Работа содержит результаты исследования влияния сверхбыстрого (шокового) замораживания рыбной кулинарной продукции специализированного назначения из ската звездчатого на показатели ее сохраняемости в сравнении с традиционным замораживанием.

Abstract. Work contains the results of studies of the effect of ultrafast (shock) freezing thorny skate's fish culinary products of special assignment on indicators of its storage compared to traditional freeze.

Ключевые слова: рыбная кулинарная продукция специализированного назначения, скат звездчатый, шоковое замораживание, сохраняемость.

Key words: thorny skate, fish culinary products of special assignment, shock freezing, shelf life.

Расширение ассортимента рыбных продуктов массового потребления обогащенных ценными компонентами представляет собой одну из основных задач, поставленных перед отечественной рыбной отраслью в Стратегии развития пищевой и перерабатывающей промышленности Российской Федерации на период до 2020 года.

При этом расширение ассортимента продукции массового спроса должно происходить как за счет разработки новых технологий, так и за счет вовлечения в промышленную переработку нетрадиционных и малоиспользуемых объектов промысла.

На кафедре ТПП за последние годы разработаны технологии широкого ассортимента рыбной кулинарной продукции из ската звездчатого, которого смело можно отнести к недоиспользуемым и нетрадиционным для российского потребителя видам рыб. Проведенными исследованиями подтверждены отличные потребительские свойства продукции, ее высокая пищевая и биологическая ценность. Высокое содержание в готовой кулинарной продукции хондроитинсульфата позволяет отнести ее к продукции специализированного назначения, направленной на профилактику заболеваний опорно-двигательного аппарата человека, а также сердечнососудистой системы.

В настоящее время возникла проблема сохранения их качества на этапе хранения и реализации. Наиболее перспективным представляется решение задачи улучшения сохраняемости кулинарной продукции за счет использования сверхбыстрого или шокового замораживания.

Проведенный нами патентный поиск и анализ научной и технической литературы показал, что производство полуфабрикатов высокой степени готовности по технологии шоковой заморозки является наиболее динамично развивающимся направлением мясной промышленности. Рыбная промышленность ориентирована сегодня на производство мороженой рыбы неглубокой разделки, а также консервов, копченой и соленой продукции и, к сожалению, значительно отстает от мясной отрасли по данному направлению.

Актуальную цель проводимых исследований представляет разработка технологии рыбных полуфабрикатов кулинарной продукции высокой степени готовности, обладающих не только высокой биологической ценностью, но и стабильностью качественных характеристик при хранении.

Для достижения поставленной цели сформулированы задачи:

- совершенствования технологии изготовления рыбной кулинарной продукции за счет применения шокового замораживания для повышения сохраняемости и пролонгации сроков годности;
- сравнительный анализ кинетики процесса шокового замораживания с кинетикой наиболее часто применяемого при производстве кулинарной продукции воздушного замораживания;
- изучение влияния режимов хранения кулинарной продукции, подвергнутой шоковому замораживанию на показатели ее сохраняемости в сравнении с продукцией воздушного замораживания;
- гигиеническое обоснование сроков годности рыбных полуфабрикатов высокой степени готовности, подвергнутых шоковому (сверхбыстрому) замораживанию.

Объектами исследования служила рыбная кулинарная продукция, изготавливаемая по разработанным технологиям следующего ассортимента:

- пироги рыбные из ската с добавлением трески "На здоровье";
- тефтели рыбные из ската с добавлением трески";
- второе рыбное блюдо "Скат запеченный с треской, картофелем и грибами в сливочном соусе".

Вся продукция перед хранением подвергалась глубокому замораживанию в аппарате шоковой заморозки, после чего незамедлительно направ-

лялась на хранение в низкотемпературную холодильную камеру, где хранилась при температуре воздуха от минус 18 до минус 21 °С и относительной влажности не менее 96 %.

Аппарат шоковой заморозки позволяет осуществлять замораживание в два этапа. Первый – температура продукта доводится от любой начальной до плюс 3 °С, второй – собственно замораживание. Аппарат позволяет замораживать продукт до температуры в центре минус 30 °С. Однако с учетом последующего низкотемпературного хранения замороженной продукции при температуре от минус 18 до минус 21 °С, было признано целесообразным заканчивать процесс замораживания при достижении в центре продукта температуры минус 18 °С.

Охлаждающей средой в аппарате шоковой заморозки является воздух, циркулирующий в камере с изменяющейся скоростью. Измеренная в ходе экспериментов температура воздуха в камере аппарата варьируется от минус 25 до минус 45 °С в автоматическом режиме в зависимости от температуры в центре продукта, измеряемой имеющимся непосредственно в камере термодатчиком-щупом. Включение и выключение вентилятора в камере аппарата также осуществляется в автоматическом режиме в зависимости от требуемой интенсивности теплоотвода.

Для характеристики кинетики процесса шокового замораживания получали экспериментальную температурную кривую замораживания. Расчетным путем, как отношение половины толщины или радиуса продукта в зависимости от его геометрической формы, к длительности процесса понижения температуры в геометрическом центре от плюс 3 до минус 18 °С, находили фактическую среднюю линейную скорость процесса.

Полученные данные сравнивали с аналогичными данными полученными для того продукта при воздушном замораживании со средней скоростью (принято в качестве базового варианта замораживания).

Для изучения влияния режима шокового замораживания на сохраняемость продукции использовали комплекс микробиологических, биохимических и органолептических показателей, а именно,

– биохимические изменения в продукте оценивали по показателю аминного азота (АА, мг%), свидетельствующего о глубине протеолиза, и показателю азота летучи оснований, свидетельствующего об активности микроорганизмов (АЛО, мг%);

– микробиологические изменения оценивали по показателям в соответствии с требованиями СанПиН 2.3.2.1078 для рыбной кулинарной продукции, прошедшей тепловую обработку;

– органолептическую оценку проводили по разработанной пятибалльной шкале с учетом коэффициентов значимости отдельных показателей.

График исследования сохраняемости продукции разрабатывали на основе МУК 4.2.1847-04 "Санитарно-эпидемиологическая оценка обоснования сроков годности и условий хранения пищевых продуктов", исходя из предполагаемого срока годности 4 месяца или 120 суток, с коэффициентом резерва 1,2 полный период исследований соответствовал 144 суткам.

Аналогичные исследования в тех же условиях хранения проводились и для продукции обычного воздушного замораживания. График исследований разрабатывали, исходя из предполагаемого срока годности 2 месяца или 60 суток, с учетом коэффициента резерва полный период исследований составил 72 суток.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о целесообразности применения шоковой заморозки готовых или доведенных до полуготовности рыбных кулинарных продуктов и блюд специализированного назначения из ската звездчатого для увеличения сроков их годности до 4 месяцев при условии хранения при температуре воздуха не выше минус 18 °С и относительной влажности воздуха не менее 96 %.

Проведенными исследованиями подтверждена высокая сохраняемость продукции при выбранных режимах замораживания и хранения, которую оценивали по комплексу показателей качества и безопасности продукции.

Библиографический список

1. Антипова, Л. В. Методы исследования мяса и мясных продуктов [Текст] : учеб. пособие / Л. В. Антипова, И. А. Глотова, И. А. Рогов. – М. : Колос, 2001 – 376 с.

2. Пат. 2495599 Российская Федерация, МПК A23L 1/325. Способ получения кулинарной продукции из ската колючего [Текст] / Шокина Ю. В., Щетинский В. В., Обухова Н. Е.; заявитель и патентообладатель МГТУ. – № 2012123490/13 ; заявл. 06.06.2012 ; опубл. 20.10.2013, Бюлл. № 29. – 8 с.

3. Шокина, Ю. В. Научные основы производства рыбопродуктов [Текст] : лабораторный практикум / Ю. В. Шокина. – СПб. : ГИОРД, 2003. – 88 с.

4. Шокина, Ю. В. Технологии изготовления замороженных рыбомучных кулинарных изделий с функциональными свойствами из ската звездчатого // Инновации в технологии продуктов здорового питания [Текст] / Ю. В. Шокина, И. В. Саенкова // III Междунар. Балтийский морской форум : материалы докладов Международной научн. конф., Калининград, 24–30 мая 2015 г. : Калининград : ФГБОУ ВПО Калининградский государственный технический университет. – 2015. – С. 237–251.

5. Шокина, Ю. В. Разработка рецептуры и технологии замороженных рыбных кулинарных изделий с функциональными свойствами из фарша ската звездчатого // Современные эколого-биологические и химические исследования, техника и технология производств [Текст] / Ю. В. Шокина, И. В. Саенкова // Современные эколого-биологические и химические исследования, техника и технология производств : материалы междунар. науч.-практ. конф., Мурманск, 7 апреля 2015 г. : в 2 ч. : ч. 2 / Федер. гос. бюджетное образоват. учреждение высш. проф. образования "Мурм. гос. техн. ун-т". – Мурманск : Изд-во МГТУ, 2015. – С. 172–178.

Использование инфракрасного излучения в технологии производства рыбы горячего копчения

Полонская Д. А.,¹ Ершов М. А.,¹ Вотинов М. В.²

¹(г. Мурманск, ФБГОУ ВПО "Мурманский государственный технический университет", кафедра технологий пищевых производств, e-mail: ershovma@mstu.edu.ru)

²(г. Мурманск, ФБГОУ ВПО "Мурманский государственный технический университет", кафедра автоматизации и вычислительной техники, e-mail: votinovmv@mstu.edu.ru)

Аннотация. В статье рассматриваются особенности термической обработки при горячем копчении скумбрии атлантической и окуня морского с использованием инфракрасного излучения. Рассмотрены режимы тепловой обработки рыбы при различной мощности ламп инфракрасного излучения.

Abstract. The article deals with the study of processes of heat and dehydration in hot smoked whiting using infrared radiation. We consider the regime of thermal processing of fish with different wattage infrared radiation.

Ключевые слова: горячее копчение, рыба, инфракрасный нагрев

Key words: hot smoked fish, infrared-heating of fish

Произведен экспериментальный поиск рациональных режимов термической обработки рыбы с использованием инфракрасного нагрева при производстве скумбрии атлантической и окуня морского горячего копчения.

Выбор рациональных режимов тепловой обработки рыбы является одним из способов интенсификации и снижения энергоемкости процессов обезвоживания рыбы (сушки, вяления, горячего копчения рыбы).

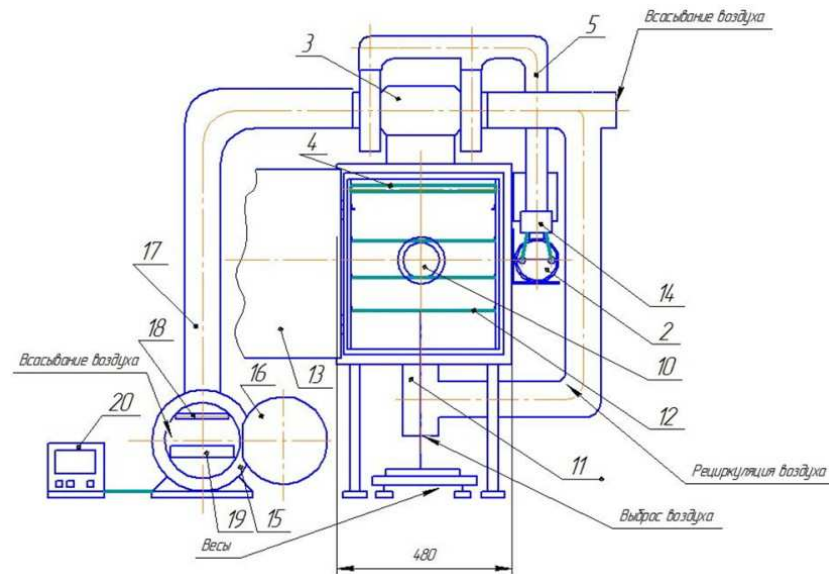
Для исследования влияния режимов тепловой обработки рыбы на энергоэффективность и интенсивность процессов обезвоживания использовалась малогабаритная сушильная установка (рисунок 1).

В ходе экспериментальных работ использовался комбинированный способ обработки.

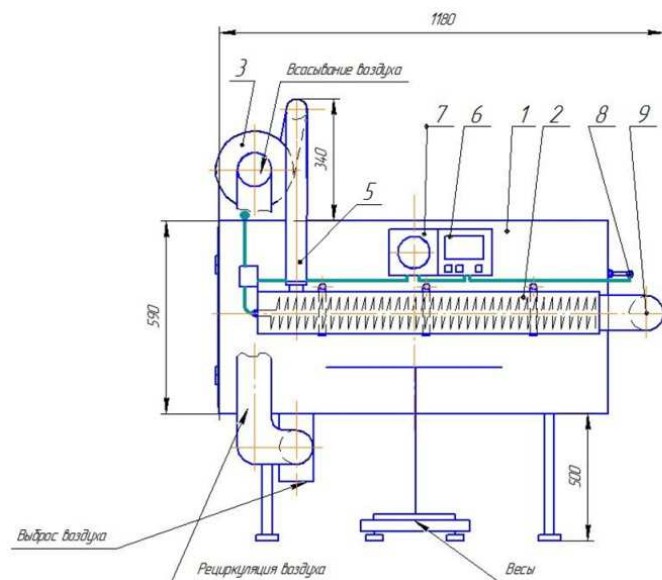
Комбинированный способ представляет собой способ, при котором нагрев и обезвоживание рыбы происходит под действием тепла, вырабатываемого трубчатым электронагревателями и инфракрасными лампами [1].

Продукция "Скумбрия атлантическая горячего копчения" и "Окунь морской горячего копчения" изготавливалась с использованием инфракрасного

(ИК) и конвективного нагрева на этапах подсушки, проварки и горячего копчения рыбы.



а) вид со стороны загрузки сырья



б) вид с боку

Рисунок 1 – Малогабаритная сушильная установка: 1 – корпус установки; 2 – камера нагрева воздуха; 3 – двухсторонний центробежный вентилятор; 4 – инфракрасные (ИК) лампы; 5 – нагнетающий воздуховод; 6 – измеритель – регулятор температуры; 7 – радиатор охлаждения симистора; 8 – датчик температуры ДТС-125-50М; 9 – патрубок подачи воздуха в установку; 10 – окно подачи воздуха в камеру; 11 – патрубок выброса воздуха из камеры; 12 – сетчатые противни; 13 – дверь загрузки-выгрузки; 14 – распределительная коробка; 15 – инфракрасный дымогенератор; 16 – дверь загрузки ИК дымогенератора; 17 – патрубок подачи дымовоздушной смеси в установку; 18 – ИК лампа нагрева щепы; 19 – лоток для размещения щепы; 20 – преобразователь напряжения переменного тока

В процессе термической обработки рыбы контролировались температура и относительная влажность теплоносителя в коптильной камере. Осуществлялся дистанционный контроль температуры поверхности полуфабриката с помощью инфракрасного датчика температуры. Фиксировались изменения температуры в центре рыбы и потери массы полуфабриката в течение тепловой обработки.

Отработка режимов горячего копчения осуществлялась при различной мощности ИК ламп и трубчатых электронагревателей (ТЭН). Расстояние от рыбы до инфракрасных ламп составляло 0,05–0,07 м. На начальном этапе горячее копчение производилось при мощности ИК ламп 2 кВт и мощности ТЭН 2 кВт. Наблюдался относительно быстрый рост температуры в центре рыбы, но интенсивный тепловой поток приводил к ожогам и разрыву тканей поверхностных слоев рыбы [2].

В дальнейших опытах производилось снижение мощности ТЭН до 1 кВт, а управление мощностью ИК ламп осуществлялось в зависимости от температуры на поверхности рыбы. При производстве окуня морского горячего копчения был применен автоматический режим поддержания температуры на поверхности рыбы за счет управления мощностью инфракрасных ламп. Режимы работы ИК ламп: подсушка 30 мин., температура поверхности рыбы 60 °С; прогрев 30 мин., температура поверхности рыбы 90 °С; прогрев, совмещенный с копчением, 30 мин., температура поверхности рыбы 110 °С; проварка, совмещенная с копчением, 30 мин., температура поверхности рыбы 120°С. Средняя мощность работы ИК ламп составила 1,3 кВт.

При производстве скумбрии атлантической горячего копчения был применен автоматический режим поддержания температуры на поверхности рыбы за счет управления мощностью инфракрасных ламп. Для данного вида сырья был применен более щадящий режим. Режимы работы ИК ламп: подсушка 15 мин., температура поверхности рыбы 60°С; прогрев 30 мин., температура поверхности рыбы 90°С; прогрев, совмещенный с копчением, 15 мин., температура поверхности рыбы 100 °С; проварка, совмещенная с копчением, 30 мин., температура поверхности рыбы 110°С. Средняя мощность работы ИК ламп составила 1,0 кВт.

Анализ экспериментальных данных позволяет сделать вывод, что рационально производить тепловую обработку рыбы при мощности излучения ламп типа КГТ от 70 до 90 %. При этих режимах наблюдается наиболее

быстрый прогрев тканей центральных слоев рыбы до 80°C при приемлемых потерях массы. При мощности 100 % ИК излучения отмечаются похожие результаты тепло-массообмена, но при больших затратах электрической энергии и существенном снижении органолептических показателей качества готовой продукции.

Инфракрасное излучение позволяет интенсифицировать процесс прогрева полу-фабриката при снижении затрат электрической энергии в сравнении с конвективным нагревом. Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод о целесообразности использования инфракрасного излучения при производстве рыбы горячего копчения, кулинарной продукции. Однако чрезмерно интенсивный процесс нагрева рыбы может привести к неприемлемому внешнему виду готовой продукции, а также к необоснованным затратам электрической энергии. Поэтому при производстве продукции из гидробионтов необходимо контролировать процесс нагрева поверхностных слоев, например, с помощью дистанционного датчика температуры (инфракрасный датчик температуры).

Таким образом, инфракрасное излучение позволяет интенсифицировать процесс прогрева полуфабриката при производстве рыбы горячего копчения. Чрезмерно интенсивный процесс может привести к неприемлемому внешнему виду продукции. Проведение поэтапной проварки более рационально с точки зрения качества готовой продукции и затрат электрической энергии.

Библиографический список

1. Вотинов, М. В. Комплексная автоматизация процессов термической обработки рыбы на примере малогабаритной сушильной установки / М. В. Вотинов, А. А. Маслов, М. А. Ершов // Вестник МГТУ. – 2013. – Т. 16. – № 1. – С. 60–65.

2. Экспериментальные исследования процессов нагрева и обезвоживания рыбы при горячем копчении с использованием инфракрасного излучения // Ершов М. А., Вотинов М. В., Полонская Д. А. / Современные эколого-биологические и химические исследования, техника и технология производств : сборник материалов междунар. науч.-техн. конф., Мурманск, 07 апреля 2015 г. / Мурман. гос. тех. ун-т. – Мурманск : МГТУ, 2015. – ч. 2. – С. 33–35.

Разработка рецептуры фаршевых консервов специализированного назначения из ската звездчатого

Райбулов С. П., Шокина Ю. В. (г. Мурманск, ФБГОУ ВПО "Мурманский государственный технический университет", кафедра технологий пищевых производств, e-mail: indigo11-3@bk.ru, shokinayuv@mstu.edu.ru)

Аннотация. Работа содержит результаты исследования разработки и оптимизации рецептуры фаршевых консервов из ската звездчатого "Тефтели из ската с добавлением трески в томатном соусе" и "Скат с добавлением трески в белом соусе" специализированного назначения, обогащенных хондроитинсульфатом. Оптимизацию рецептуры осуществляли по критерию достижения готовыми консервами максимальной органолептической оценки с использованием метода нечеткого моделирования.

Abstract. Work contains the results of research and development optimize recipe minced canned thorny skate "Meatballs of the slope with the addition of cod in tomato sauce" and "Thorny skate with the addition of cod in white sauce" special purpose rich chondroitin sulfate. Optimization of the formulation was carried out by the criterion of achieving maximum organoleptic assessment of canned using fuzzy modeling method.

Ключевые слова: рыбные фаршевые консервы специализированного назначения, ИК-бланширование, мочевины, скат звездчатый, оптимизация рецептуры, метод нечеткого моделирования.

Key words: thorny skate, minced canned fish for special purposes, infrared blanching, urea, recipe optimization, fuzzy modeling method.

Решение основных задач, поставленных Стратегией развития пищевой и перерабатывающей промышленности Российской Федерацией, перед рыбной отраслью, должно происходить со все более активным вовлечением в промышленную переработку новых и недоиспользуемых объектов промысла. К основным задачам, которые могут и должны быть успешно решены, по указанному пути относятся задачи:

- расширения ассортимента продуктов массового потребления;
- расширение ассортимента продуктов с измененным химическим составом, обогащенных ценными компонентами, обладающих функциональными свойствами.

Скат входит в перечень видов водных биологических ресурсов, согласно Приказу Федерального агентства по рыболовству № 909 (от 04.12.2015 г.), допустимый улов которых не устанавливается и районов их добычи (вылова).

При этом объем добычи ската только в Баренцевом море может превысить по прогнозам 100 тыс. тонн [1].

Скат звездчатый, который на сегодня не квотируется, массово присутствует в прилове донных видов рыб, имеет достаточно сбалансированный химический состав и богат хондроитинсульфатом, является перспективным недоиспользуемым объектом промысла в регионе для вовлечения в промышленную переработку, конкретно – в производство пищевых продуктов специализированного назначения, направленных на профилактику заболеваний опорно-двигательного аппарата и сердечно-сосудистой системы.

Исходя из вышеизложенного, актуальную цель исследования представляет разработка технологии рыбных фаршевых консервов специализированного назначения обогащенных хондроитинсульфатом из ската звездчатого.

Для достижения поставленной цели сформулированы задачи:

- разработать тепловой способ удаления мочевины, реализуемый в оборудовании непрерывного действия, подвергающегося автоматизации и механизации;
- разработать технологическую схему изготовления фаршевых консервов из мяса ската после ПТО с целью удаления мочевины;
- разработать рецептуры фаршевых консервов с применением современных методов моделирования и оптимизации (метода нечеткой логики);
- определить показатели, характеризующие состав и качество готовых консервов.

Ранее был предложен тепловой способ удаления мочевины, содержание которой высоко в мясе ската и ухудшает его органолептические свойства – ИК-бланширование [2].

Как было установлено, кратковременный нагрев крыльев ската до температуры около 60 °С способствует термическому разложению мочевины и облегчает последующую разделку крыльев ската. Эффективность процесса удаления мочевины оценивалась по данным и кинетике нагрева крыльев ската – достижение температуры в центре крыла 60 ± 3 °С, свидетельствовало о наступлении условий, достаточных для термического разложения мочевины [2].

Тем не менее, для объективного подтверждения эффективности удаления мочевины из мяса ската путем ИК-бланширования были проведены эксперименты по определению массовой доли мочевины в крыльях ската до и после ИК-бланширования. Был использован фотоколориметрический метод по ГОСТ Р 50032-92 – определение массовой доли карбамида в рыбной

муке, модифицированный с учетом особенностей продуктов, в которых определяется содержание мочевины [3].

Как было установлено, после ИК-бланширования по выбранному режиму содержание мочевины в крыльях ската составляло 58,4 % от первичного содержания, что обеспечило высокую эффективность удаления вещества, не уступающую бланшированию в воде и гарантирующую требуемые органолептические свойства полуфабриката и готового продукта, т. е. полное отсутствие специфического запаха и вкуса.

Одним из наиболее приемлемых вариантов использования бланшированного мяса ската является изготовление из него фаршевых консервов. Этот вид консервов на сегодня недостаточно широко представлен в ассортиментных линейках рыбных консервов, при этом позволяет легко комбинировать мясо ската с другими видами рыб, привычных для потребителя и использовать разные виды обработки этих рыб, например, использовать в сочетании с мясом ската фарш, получаемый при разделке трески на филе.

Кроме того, в фаршевые консервы легко можно вводить растительное сырье и различные соусы, регулируя не только химический состав готового продукта в требуемом направлении, но изменять консистенцию продукта, улучшая его потребительские свойства. Использование рыбного фарша позволяет расширить ассортимент консервов за счет различных фаршевых изделий – тефтелей, фрикаделек, кнелей в разнообразных соусах, ассортимент который "не приелся" еще российскому потребителю.

Соотношение в фарше мяса ската и трески определяли с использованием метода нечеткого моделирования [4]. В качестве параметра оптимизации он же функция отклика принимали органолептическую оценку готовых консервов, которую оценивали в баллах по разработанной пятибалльной шкале. В шкалу были включены основные показатели качества фаршевых консервов – вкус, запах, цвет, консистенция, состояние также оценку показателей томатного соуса – цвета и состояния. Основными влияющими факторами выбраны процентное содержание измельченного мяса ската – X_1 , и мяса трески – X_2 , на общую массу фарша. Изменение содержания рыбной компоненты фарша происходило за счет пропорционального изменения остальных компонентов фарша – пассированного лука, специй, манной крупы.

На рис. 1 представлен результат моделирования по методу нечеткой логики в пакете Матлаб (поверхность отклика), который показывает нали-

чие максимума органолептической оценки продукта для выбранных значений влияющих факторов.

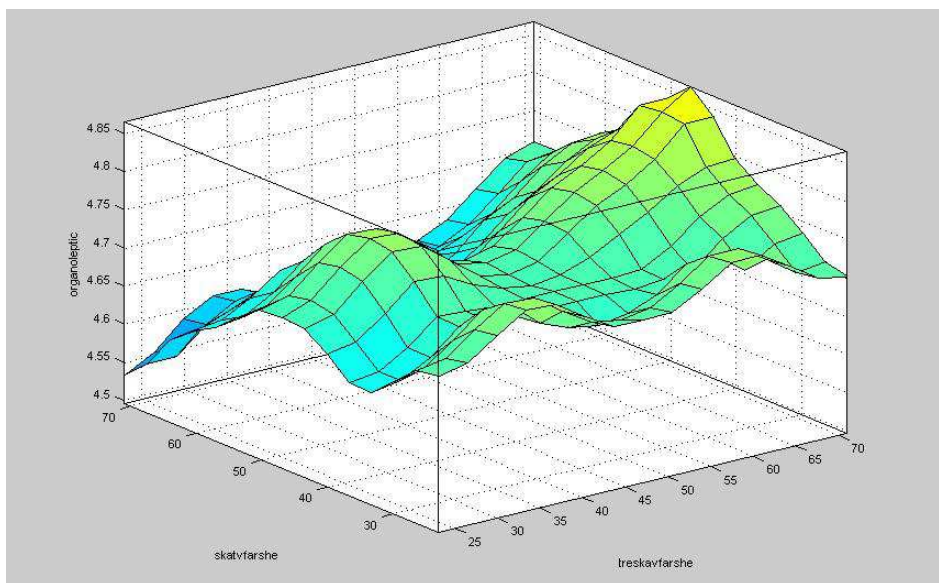


Рисунок 1 – Поверхность отклика функции органолептической оценки качества консервов из ската звездчатого ("Тефтели из ската с добавлением трески в томатном соусе") по результатам моделирования

Данные моделирования подтверждаются результатами расширенной дегустации консервов, приведенными в виде гистограмм на рис. 2.

органолептическая оценка консервы фаршевые тефтели в томатном соусе (скат 48 %, треска 48 % общей массы фарша), балл

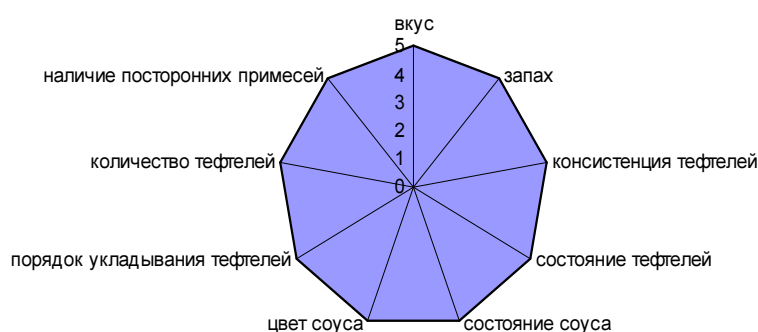


Рисунок 2 – Результаты органолептической оценки фаршевых консервов из ската звездчатого "Тефтели из скат с добавлением трески в томатном соусе", изготовленных по оптимизированной рецептуре

Аналогичные исследования были проведены для консервов в белом соусе. Технологическая схема изготовления консервов, начиная с операции "закатывание и эксгаустирование" полностью соответствует традиционной.

Для стерилизации консервов на данном этапе исследований применена формула стерилизации аналогичных консервов температура 115 °С, длительность этапов стерилизации 5-15-60-20, которая будет в дальнейшем уточнена.

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Доказана экспериментально высокая эффективность удаления мочевины способом ИК-бланширования.

2. Разработаны и оптимизированы по выбранному критерию рецептуры фаршевых консервов в белом и томатном соусах. Для оптимизации рецептуры использован современный метод нечеткого моделирования в пакете Матлаб.

3. Предложена технология изготовления фаршевых консервов из ската звездчатого.

Библиографический список

1. Греков, А. А. Сырьевая база ярусного рыбного промысла в Баренцевом море : Автореф. диссерт. канд. биол. наук 03.00.01 – Ихтиология : <http://netess.ru/3biologiya/72936-1-sirevaya-baza-yarusnogo-ribnogo-promisla-barencevom-more.php> (дата обращения 05.10.14).

2. Шокина, Ю. В. Исследование кинетики нагрева крыльев ската звездчатого для обоснования режимов предварительной тепловой обработки ИК-бланшированием в технологии консервов с функциональными свойствами [Текст] / Ю. В. Шокина, С. П. Райбулов // Современные эколого-биологические и химические исследования, техника и технология производств : материалы междунар. науч.-практ. конф., Мурманск, 7 апреля 2015 г. : в 2 ч. : ч. 2 / Федер. гос. бюджетное образоват. учреждение высш. проф. образования "Мурм. гос. техн. ун-т". – Мурманск : Изд-во МГТУ, 2015. – С. 59.

4. Шокина, Ю. В. Определение эффективности удаления мочевины из мышечной ткани хрящевых рыб усовершенствованным фотоколориметрическим методом [Текст] / Ю. В. Шокина, В. В. Щетинский // Техника и технология пищевых производств : тезисы докладов X Международной науч.-техн. конференции, Могилев, 23–24 апреля 2015 г. / Могилев : Могилевский государственный университет продовольствия. – 2015. – С. 53.

5. Муратова, Е. И. Автоматизированное проектирование сложных многокомпонентных продуктов питания [Текст] / Е. И. Муратова, С. Г. Толстых, С. И. Дворецкий, О. В. Зюзина, Д. В. Леонов. – Тамбов. : Изд-во ФГБОУ ВПО "ТГТУ", 2011 – 80 с.

Исследования технoхимических характеристик и показателей безопасности скумбрии японской "нового воспроизводства"

Селиванчик С. А., Чупикова Е. С. (г. Владивосток, Тихоокеанский научно-исследовательский рыбохозяйственный центр, (ФГБНУ "ТИНРО-Центр), e-mail: skorodumova@tinro.ru; chupikova@tinro.ru)

Аннотация. Исследованы размерно-массовые характеристики скумбрии японской "нового воспроизводства", определен выход разделанной рыбы при ручном способе разделки. Установлены зависимость массы рыб от размера и изменение выхода разделанной скумбрии от массы. Определены структурные элементы норм разделанной рыбы. Исследован химический состав скумбрии японской, определены показатели безопасности в соответствии с современными требованиями.

Abstract. Size-and-weight relationships were studied in the Japanese mackerel "new reproduction", defined output of product from the processed fish after hand cutting. Was analyzed relationships between fish size and weight in the Japanese mackerel, and between the output and size for the processed fish were revealed. The structural elements of the rules split fish. The chemical composition of the Japanese mackerel, safety performance determined in accordance with modern requireme.

Ключевые слова: скумбрия японская, размер рыбы, масса рыбы, содержание жира, содержание белка.

Key words: Japanese mackerel, the size of fish, the mass of fish, the lipid content, the protein content.

Одним из способов увеличения выпуска продукции рыбной отраслью является вовлечение в процесс неиспользуемых и недоиспользованных объектов промысла. На сегодняшний день к перспективным массовым видам рыбного сырья на дальневосточном бассейне можно отнести скумбрию японскую и сардину иваси "нового воспроизводства" [1, 2]. Поэтому в настоящее время особую актуальность приобретают исследования по пищевой ценности и безопасности скумбрии японской и сардины иваси "нового воспроизводства" как многообещающего сырья для производства пищевой продукции.

В связи с этим цель работы состояла в изучении технoхимических характеристик и показателей безопасности скумбрии японской "нового воспроизводства".

Объектом исследований являлась скумбрия японская (*Scomber japonicus*), добытая в Южно-Курильской промысловой зоне в период июль – сентябрь 2014

и 2015 гг. Размер и массу рыбы определяли стандартным методом [3]. Разделку рыбы производили в соответствии с требованиями стандарта на мороженую рыбу ГОСТ 32366 – 2013 "Рыба мороженая. ТУ". Определение химического состава (содержание воды, минеральных веществ, общее содержание азотистых веществ, жира) мышечной ткани рыбы проводили стандартными методами [4].

При определении пищевой пригодности и безопасности совместно с ФБУЗ "Центр гигиены и эпидемиологии в Приморском крае" согласно требованиям нормативного документа "Единые санитарно-эпидемиологические и гигиенические требования к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю)" исследовали содержание токсичных элементов, пестицидов, полихлорированных бифенилов, нитрозаминов и диоксинов, гистамина, радионуклидов и микробиологические показатели.

Пробы к беспламенному атомно-абсорбционному анализу ртути готовили методом кислотной минерализации. Концентрацию ртути измеряли на японском анализаторе Hg-1. Содержание гистамина определяли калориметрическим методом на КФК-2, основанным на измерении интенсивности окраски раствора, полученного при взаимодействии с диазореактивом при длине волны, равной 490 нм. Для определения N-нитрозаминов использовали метод, основанный на разделении и количественном определении флуоресцирующих 8-метокси-5-N-(N-диэтиламино) хинолинсульфониламидных производных N-нитрозаминов, которые выделяли из исследуемого образца перегонкой с паром, экстракцией из водного дистиллята хлористым метиленом, денитрозированием бромистым водородом в уксусной кислоте и заключительным алкированием образовавшихся аминов 8-метокси-5-хинолинсульфонилазиридином (КАЭ). Идентификацию нитрозаминов осуществляли сравнением подвижности в тонком слое силикагеля флуоресцирующих КАЭ-производных из образца с подвижностью соответствующих стандартных производных. Пестициды определяли методом газожидкостной хроматографии на приборе Янако G-180. Радионуклиды цезия и стронция исследовали методом радиометрии на приборе РУБ-01П-07. Присутствие полихлорированных бифенилов устанавливали с помощью хромато-масс-спектрометра Agilent 1100 Series LC/MCD.

Микробиологические показатели определяли стандартными методами и в соответствии с инструкцией по санитарно-микробиологическому кон-

тролю производства пищевой продукции из рыбы и морских беспозвоночных № 5319-91 (Инструкция ..., 1991) [5].

Статистическая обработка полученных данных (определение средних значений величин и стандартного отклонения) и построение графических изображений осуществлялась с использованием программ Statistica и "Excel" – 2010.

В результате исследований определены размерно-массовые показатели скумбрии японской, которые во многом определяют дальнейшее использование рыбы при производстве пищевой продукции. На рис. 1 представлена зависимость массы скумбрии японской от размера рыбы.

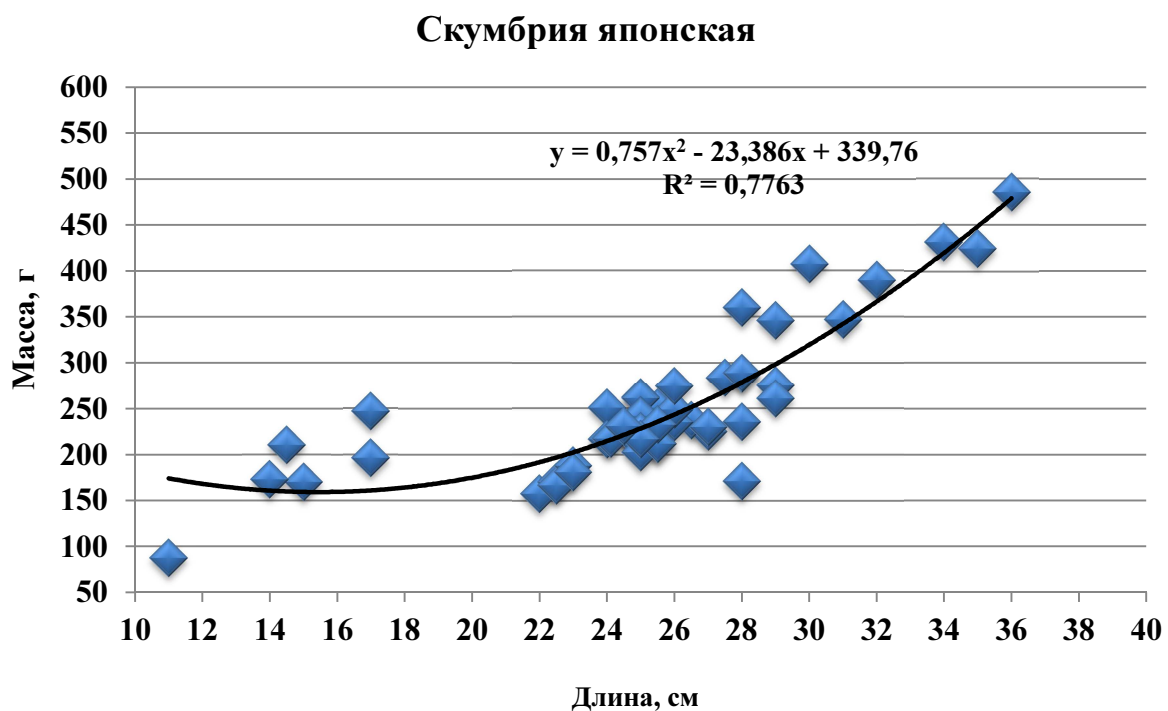


Рисунок 1 – Изменение массы скумбрии от размера рыбы

Важным аспектом производства любой продукции, помимо качества и безопасности, является её выход. В литературе имеются многочисленные данные по выходу разделанной рыбы из скумбрии [6, 7]. Однако ввиду длительного отсутствия промысла этой рыбы они значительно устарели и требуют актуализации. Исследования размерно-массового состава показали, что выход обезглавленной скумбрии японской изменялся от 57,6 % до 69,1 % и находился в прямой зависимости от размера и массы рыбы.

Процентное соотношение основных структурных элементов норм разделанной рыбы для скумбрии представлены на рис. 2.

Исследования размера и массы образцов скумбрии японской показали, что они сопоставимы с размерно-массовым составом скумбрии того же района и периода вылова прошлых лет добычи [8, 9].

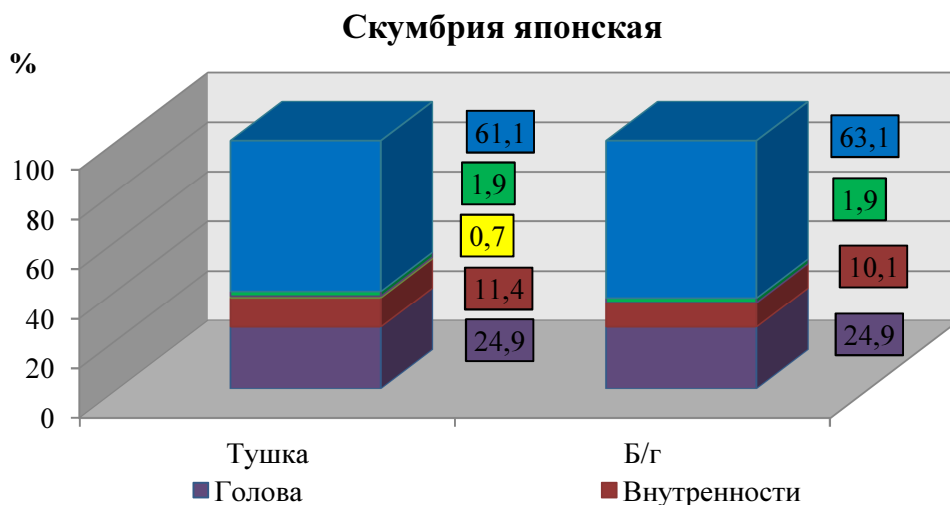


Рисунок 2 – Основные структурные элементы норм разделанной рыбы для скумбрии

Исследования общего химического состава скумбрии японской показали его изменчивость. Содержание жира в особях скумбрии, пойманных в одном трале, варьировало от 3,5 % до 17,9 % и мало зависело от размера рыбы. Например, содержание жира в рыбе в количестве 3,3–3,5 % наблюдалось у скумбрии размером 26 см и размером 16 см, встречались особи скумбрии размером 24 см, содержащие от 11,3 % до 17,9 % жира. В уловах скумбрия в основном была представлена неполовозрелыми особями. Количество белка в мышечной ткани варьировало в пределах 18,7–23,6 %.

Средние значения общего химического состава скумбрии показано на диаграмме (рис. 3).

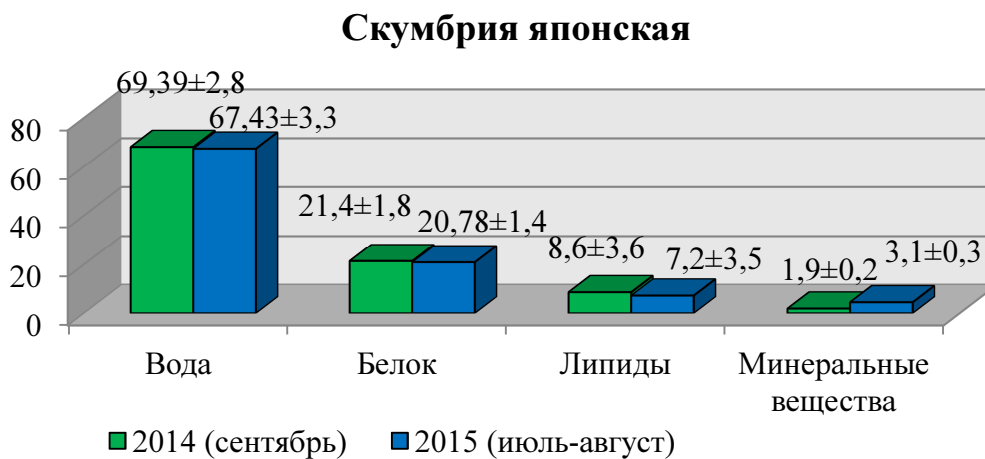


Рисунок 3 – Химический состав мышечной ткани скумбрии, %

Сравнительный анализ химического состава скумбрии японской "нового поколения" вылова согласуется с данными исследований, проведенными в прошлые годы [10, 11].

Результатами исследований, установлено, что содержание токсичных элементов, пестицидов, полихлорированных бифенилов, нитрозаминов, гистамина, радионуклидов в мышечной ткани скумбрии японской не превышало предельных допустимых уровней, установленных требованиями к безопасности пищевой мороженой рыбопродукции.

С санитарно-микробиологической точки зрения скумбрия имеет низкую микробную обсемененность, что создает благоприятные условия для ее дальнейшего хранения и переработки на пищевую продукцию. Количество мезофильно-аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов (КМАФАнМ) составило 4×10^2 КОЕ/г, бактерии группы кишечных палочек (БГКП), стафилококк, сальмонелла, параземолитический вибрион в требуемых санитарными нормами количествах продукта отсутствуют.

Таким образом, результаты проведенных исследований показали, что скумбрия японская "нового воспроизводства" остаётся ценным сырьём для производства пищевой продукции, удовлетворяющим современным требованиям по безопасности, регламентированным в документе "Единые санитарно-эпидемиологические и гигиенические требования к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю)".

Библиографический список

1. Бочаров, Л. Н., Байталюк А. А., Мельников И. В. Ресурсный потенциал отечественного рыболовства на Дальневосточном бассейна // Рыбное хозяйство. – 2015. – № 3. – С. 64–69.
2. Ярочкин, А. П., Акулин В. Н., Якуш Е. В., Дударев В. А., Кручинин О. Н., Покровский Б. И., Купина Н. М. Сардина (иваси) и скумбрия на горизонте // Рыбное хозяйство. – 2015. – № 6. – С. 78–82.
3. ГОСТ 7631 – 2008. Рыба, нерыбных объекты и продукция из них. Методы определения органолептических и физических показателей. – М., 2011. – 9 с.
4. ГОСТ 7636 – 85. Рыба, морские млекопитающие, морские беспозвоночные и продукты их переработки. Методы анализа. – М., 2010.
5. Инструкция по санитарно-микробиологическому контролю производства пищевой продукции из рыбы и морских беспозвоночных, утвержден-

ная Министерством рыбного хозяйства СССР 18.11.90 и Министерством здравоохранения СССР 22.02.91, № 5319-91.

6. Мельникова, О. М. Охлаждение и замораживание как методы аккумулярования скумбрии-сырца. – Владивосток : Изв. ТИНРО, 1957. – Т. 45. – С. 51–86.

7. Кизеветтер, И. В. Технологическая и химическая характеристика промысловых рыб Тихоокеанского бассейна. – Владивосток : Изв. ТИНРО, 1971. – С. 226–230.

8. Кизеветтер, И. В. Техно-химическая характеристика отдельных видов рыб. – Владивосток : Изв. ТИНРО, 1942. – Т. 21. – С. 260–264.

9. Справочник по химическому составу и технологическим свойствам морских и океанических рыб. – М. : Изд-во ВНИРО, 1998. – С. 150–151.

10. Мельникова, О. М., Халина Н. М. Об изменениях жира мороженой скумбрии во время хранения. – Владивосток : Изв. ТИНРО, 1954. – Т. 42. – С. 299–302.

11. Никонова, Н. А. Исследование мяса и жира скумбрии. – Владивосток : Изв. ТИНРО, 1952. – Т. 37. – С. 209–213.

Использование сырьевых ресурсов Арктики в кормлении птицы

Титова С. А., Куранова Л. К. (г. Мурманск, ФБГОУ ВПО "Мурманский государственный технический университет", кафедра технологий пищевых производств, e-mail: sobmolotkova@yandex.ru)

Аннотация. В статье рассмотрены вопросы укрепления кормовой базы птицеводства за счет использования нетрадиционных кормов, определена возможность использования фаршей из мелкой рыбы, отходов от разделки тресковых и ламинарии в качестве компонентов корма в промышленном птицеводстве.

Abstract. In the article considered the questions of strengthening of fodder for the poultry due to the use of nonconventional forages, defined the possibility of using cryo minced feed from small fish, laminaria, and waste from cutting cod as feed components in industrial poultry farming.

Ключевые слова: криофарш, рыба, ламинария, рыбные отходы, корм, птицеводство.

Key words: cryo minced feed, fish, laminaria, fish waste, feed, industrial poultry farming.

Традиционно, Мурманская область не относится к числу сельскохозяйственных регионов России, поскольку климат Заполярья серьезно ограничивает возможности развития на её территории аграрного сектора. Несмотря на это, такие отрасли животноводства, как разведение свиней и птицы, успешно существовали в регионе в течение продолжительного периода времени, ежегодно увеличивались темпы роста поголовья животных и птицы, а также объем полученной продукции животноводства и птицеводства. Уровень обеспечения продукцией собственного производства создавал реальную конкуренцию сельхозтоваропроизводителям, осуществляющим свою деятельность в более выгодных климатических условиях.

Однако ситуация в сельском хозяйстве региона утратила свою стабильность, и в последние годы в Мурманской области сохранялась тенденция к снижению основных показателей, в том числе, отмечалось падение индексов производств по молоку, мясу, яйцу. В итоге она достигла критического уровня, регион перестал обеспечивать продовольственную безопасность за счет собственной продукции. В конце 2015 года банкротство ряда предприятий агропромышленного комплекса региона привело к неутешительным результатам – фактически полностью прекратили свою деятельность по разведению свиней и птицы свинокомплекс "Пригородный" и птицефабрика "Мурманская".

Тем не менее, вопросы производства конкурентоспособной российской пищевой продукции и обеспечение на этой основе интенсивного замещения аналогичной импортной продукции приобретают в настоящее время особую значимость в связи с введением экономических санкций.

В целом в настоящее время в Российской Федерации уровень государственной поддержки аграрного сектора производства значительно возрос, что стало существенным стимулом для развития многих сельскохозяйственных отраслей, в числе которых особенно высокие темпы развития характерны, в частности, для такой отрасли, как птицеводство [1].

Отметим, что решающее влияние на продуктивность птицы и экономику производства птицеводческой продукции оказывает уровень и полноценность кормления. На протяжении многих лет для балансирования рационов и комбикормов по протеину, аминокислотам, а также кальцию и фосфору широко использовалась рыбная мука. Однако, в связи с закрытием Мурманского рыбомукомольного завода поставки этого кормового продукта практически прекратились. По этой причине важно вести поиск новых кормовых средств и добавок, содержащих эссенциальные компоненты (амино- и жирные кислоты), широкий спектр минеральных веществ, применение которых впоследствии позволит значительно повысить уровень обмена веществ и увеличить продуктивность птицы.

Одним из доступных путей укрепления кормовой базы птицеводства является использование так называемых нетрадиционных кормов. В последние годы ведутся интенсивные поиски дешевых нетрадиционных кормовых средств, которые могли бы заменить часть зерна в рационе птицы. Это направление имеет важное народнохозяйственное значение. Во-первых, отходы одной отрасли могут служить сырьем для другой. Во-вторых, птица является "конкурентом" человека в потреблении зерна, а продукты переработки зерна являются одними из основных продуктов питания человека. При замене части зерна в рационе сельскохозяйственной птицы нетрадиционными кормами, высвобождаются достаточно большое количество зерна для потребления. Особенно важно это сейчас, когда комбикормовая промышленность испытывает дефицит основного сырья, а зерно на мировом рынке с каждым годом дорожает [1]. Птицеводческие хозяйства, включая местные нетрадиционные корма в рационы, могут в значительной степени удовлетворять потребности птицы и этим самым снизить себестоимость продукции.

Например, в Мурманской области, которая является составной частью Арктической экономической зоны России, высокий уровень развития рыбной промышленности создает возможность широко использовать весь спектр вылавливаемых гидробионтов, в том числе и в кормовых целях.

Кормовые добавки различной направленности действия стали неотъемлемой частью современных рационов. Они применяются для их балансирования, повышения усвояемости питательных веществ, снижения токсичности и бактериальной обсемененности кормов. Конечная цель разработки и использования кормовых добавок – улучшать продуктивность и сохранность сельскохозяйственной птицы [2].

Корма животного происхождения характеризуются большим содержанием протеина, жира, а также зольных элементов. Протеин кормов животного происхождения отличается более высокой полноценностью в сравнении с кормами растительного происхождения.

В последние годы среди кормов животного происхождения все большее применение находит рыбный фарш. Кормовой фарш – это измельченное рыбное сырье, которое изготавливают из малоценного рыбного сырца, охлажденной и мороженой рыбы, рыбных отходов, получаемых при сортировании и разделке рыбы, предназначенной для изготовления рыбных продуктов. Рыбный фарш можно применять в качестве белково-витаминно-минеральной добавки при кормлении всех видов домашних животных и особенно пушных зверей. Скармливают фарш кормовой до 30 % от протеина рационов [3].

Кормовые продукты из рыбы обладают высокой пищевой ценностью и диетическими свойствами, что способствует укреплению здоровья животных. Вместе с тем, при внесении в рыбные фаршевые изделия растительных добавок их химический состав пополняется пищевыми волокнами, минеральными веществами, витаминами. Положительное влияние многих видов растений связано с наличием в них различных биологически активных (действующих) веществ, которые при поступлении в организм животных и человека проявляют физиологически активные свойства и оказывают на него целебное действие. Эти вещества имеют разнообразный состав и относятся к разным классам химических соединений. Во многих случаях действие растений связано не с каким-либо одним веществом, а со всем естественным комплексом веществ, входящих в их состав.

Значение морских водорослей как источника дефицитных органических веществ, пищевых и кормовых продуктов возрастает с каждым годом. Бурые

водоросли – растительные материалы, способные в короткие сроки формировать большую биомассу и синтезировать самые разнообразные биологически активные соединения широкого спектра действия, в первую очередь, медицинского и профилактического значения. Как показывают исследования, некоторые из этих веществ содержатся исключительно в бурых водорослях, такие как маннит, альгиновые кислоты, фукоидан и, в значительных количествах, йод. Наиболее важной по промышленной ценности кормовой добавкой является бурая морская водоросль ламинария, которая содержит все микроэлементы, особенно она богата йодом. Ламинария содержит значительные количества низкомолекулярных углеводов (манит и его производные), полисахаридов (альгинаты – полимеры гиалуроновой кислоты), а также многие витамины, необходимые для нормальной жизнедеятельности живого организма, в том числе организма животных и птицы [4,5].

В научных литературных источниках имеется ряд ссылок на использование бурых водорослей (ламинарии, фукусовых) в кормлении сельскохозяйственной птицы. Так, например, введение в состав комбикормов марки ПК-1 ламинарии в количестве 6 % от рациона вместо взаимозаменяемых компонентов повышало яичную продуктивность кур-несушек промышленного стада, улучшение инкубационных качеств яиц и снижение себестоимости продукции [2].

Поэтому представляется возможным комбинировать сырье животного и растительного происхождения, что позволяет сбалансировать состав фарша и получать кормовые продукты с высокой усвояемостью [6].

Одним из принципиальных моментов технологической схемы приготовления кормового фаршевого продукта из рыбы является получение измельченной фаршевой массы, которая затем наполняется другими компонентами в соответствии с разработанными рецептурами.

Традиционные технологии рыбного фарша, как правило, основаны на применении механических способов измельчения сырья, которые малоэффективны по энергетическим затратам. Кроме того, недостатками таких технологий является необходимость размораживания блоков рыбы, сопровождающегося потерями тканевой влаги, белков, гидролизом и окислением жиров и другими негативными последствиями.

Измельченное по стандартным технологиям сырье, как правило, консервируют пиросульфитом натрия. Законсервированный таким способом кормовой рыбный фарш можно хранить свыше 10 месяцев, однако его кон-

систенция при этом сильно разжижается, что затрудняет его скармливание. Кроме того, во время хранения фарша, консервированного пиросульфитом, теряется витаминная питательность корма. Особенно интенсивно подвержен разрушению тиамин, количество которого уже через месяц хранения снижается до 40 %. Поэтому при скармливании такого фарша следует дополнительно вводить в рацион витамины (на 25–100 % больше нормы). Также поедание консервированного пиросульфитом корма может вызывать повышенную жажду [7].

Поэтому представляется рациональным осуществлять для некоторых видов мороженого сырья технологические процессы по их обработке с целью получения полуфабриката или готового продукта в условиях отрицательных температур, не допуская фазового перехода влаги в жидкое состояние. Кроме этого, такие технологии позволяют перерабатывать сырьё, трудно поддающееся измельчению в размороженном виде, например, костные рыбные отходы, водоросли.

Разработана технология кормового фаршевого продукта, который может быть использован в рационах кормления пушных зверей и домашней птицы. Предлагаемая технология основана на использовании метода криоэкструзии [8], применение которого позволяет вовлечь в переработку без предварительного размораживания, во-первых, трудно поддающееся традиционной разделке маломерное рыбное сырьё (сайку, путассу), во-вторых, вторичное рыбное сырьё – отходы от разделки рыбы (головы, жабры, позвоночник, плавники, кожа, обрезки мяса рыб), а также морские бурые водоросли.

Такая технология позволяет исключить потери ценных питательных веществ, снизить временные и энергетические затраты на размораживание перерабатываемого сырья, использовать в качестве кормовой добавки морские бурые водоросли, произрастающие на литорали Арктических морей в огромных количествах. В этой связи представляет большой интерес исследование и научное обоснование возможности включения водорослей в рационы сельскохозяйственной птицы.

При получении фарша методом криоэкструзии измельчение происходит продавливанием сырья сквозь отверстие охлаждаемой фильеры и разрезанием волокон мышечной ткани сырья кристалликами льда. Использование режущей способности внутриклеточного и межклеточного льда возможно ввиду отсутствия размораживания исходного продукта. Данная технология

исключает дефростацию сырья, что позволяет избежать потерь сырья и сохранить его питательность, исключив потери ценных питательных веществ.

По окончании обработки готовый продукт имеет вид и консистенцию стандартного фарша. Температура продукта на выходе не изменяется и равна температуре сырья до начала переработки, таким образом, исключаются затраты на повторную заморозку полученного продукта, который может (при необходимости) храниться длительное время.

Фактические потери сырья в процессе переработки с помощью изучаемого метода составляют от 1 % до 2,5 %, не считая потерь при подготовке сырья (при распиле блока), т. е. масса готового продукта на выходе составляет 97,5–99 % от массы подготовленного к продавливанию сырья. Внесения консерванта в фаршевую массу не требуется.

Нами разработан проект технологической инструкции по производству криофаршей для кормовых целей ГИ 053-2016.

Полученные таким способом кормовые фарши можно непосредственно использовать как полуфабрикат для приготовления кормосмесей либо высушивать различными методами, после чего применять для приготовления новых видов кормов с заданной рецептурой для кормления птицы путем введения их в кормосмеси либо в приготовлении полнорационных комбикормов в гранулированном виде.

Вывод.

Показана возможность использования криофаршей из мелкой рыбы, ламинарии и отходов от разделки тресковых в качестве компонентов корма в промышленном птицеводстве.

Библиографический список

1. Бабухадия, К. Р. Научное и практическое обоснование использования ламинарии японской в составе комбикормов для молодняка кур и кур-несушек : дис. ... докт. сельскохозяйств. наук (06.02.08 – кормопроизводство, кормление сельскохозяйственных животных и производство кормов) / К. Р. Бабухадия ; рук. работы Т. А. Краснощекова. – Благовещенск : ДальГАУ, 2015. – 315 с.
2. Шарвадзе, Р., Литвинеико Н. Использование морепродуктов в кормлении кур-несушек / Птицеводческое хозяйство. Птицефабрика, 2011. – № 5. – С. 30–34.
3. ТУ 9283-018-04698055-95 Фарш кормовой мороженный. Технические условия. – Введ. 1995–06–01. – Мурманск : Мурманский ЦСМ, 1995. – 6 с.

4. Справочник по химическому составу и технологическим свойствам водорослей, беспозвоночных и морских млекопитающих / ВНИРО ; сост. В. П. Быков [и др.] ; под ред. В. П. Быкова. – М. : ВНИРО. 1999. – 262 с.

5. Вафина, Л. Х. Обоснование комплексной технологии переработки бурых водорослей при получении функциональных пищевых продуктов Автореферат дисс. ... уч. степ. канд. техн. наук. – Москва, 2010. – 25 с.

6. Титова, С. А. Куранова Л. К. Расширение сырьевой базы кормов за счёт вовлечение в переработку недоиспользованного рыбного и растительного морского сырья Арктического региона / Известия высших учебных заведений. Арктический регион, 2015. – № 1. – С. 68–71.

7. Кормление пушных зверей [Текст] / под ред Н. Ш. Перельдика. – изд. 2-е, перераб. и доп. – М., Колос, 1981. – 335 с.

8. Титова, С. А., Куранова Л. К., Голубева О. А. Использование метода криоэкструзии в технологии кормовых продуктов / Наука и образование – 2015 : сборник материалов междунар. науч.-техн. конф., Мурманск, 07 апреля 2015 г. / Мурман. гос. тех. ун-т. – Мурманск : МГТУ, 2015, ч. 2. – С. 188–194.

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ И ХОЛОДИЛЬНОЕ
ОБОРУДОВАНИЕ ПИЩЕВЫХ
И РЫБОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ
ПРОИЗВОДСТВ**

Экспериментальная установка для исследования процесса комбинированного бланширования

Астрамович В. Л., Голубева О. А. (г. Мурманск, ФБГОУ ВПО "Мурманский государственный технический университет", кафедра технологического и холодильного оборудования, e-mail: astram74@gmail.com, golubeva-aoa@mstu.edu.ru)

Аннотация. Данная статья посвящена рассмотрению конструкции и принципа действия экспериментальной установки для исследования процесса бланширования. А также, получение экспериментальных данных с различными гидромодулями.

Abstract. This article is devoted to the design and principle of operation the experimental setup to study the process of blanching. And also, the obtaining of experimental data with different water ratios.

Ключевые слова: экспериментальная установка, комбинированное бланширование, экспериментальные данные, гидромодуль, режимы предварительной тепловой обработки (ПТО), скат звездчатый.

Key words: the experimental setup, combined blanching, experimental data, water ratio, modes of preliminary heat treatment, stellate ramp.

В рамках реализации Стратегии развития пищевой и перерабатывающей промышленности РФ на период до 2020 года применительно к рыбоперерабатывающей отрасли одним из наиболее перспективных направлений представляется разработка и совершенствование способов переработки недоиспользованных рыбных ресурсов [4].

В качестве объекта переработки выбран скат звёздчатый. При направлении мяса ската на приготовление пищевых продуктов необходимо удалять из него мочевину, максимально сохраняя при этом белки [3].

На основе ранее проведённых исследований разработан способ бланширования ската звёздчатого водой, который отличается простотой исполнения, но имеет узкий диапазон температур по теплоносителю и времени бланширования [2]. Бланширование ската острым паром приводит к значительным потерям белка. На основании вышеизложенного было предложено использовать комбинированное бланширование с более широким диапазоном температур по воде [1].

Для осуществления данного способа и получения режимов предварительной тепловой обработки (ПТО) была разработана и изготовлена установка для исследования процесса бланширования комбинированным способом.

Установка относится к пищевой промышленности и может быть использована для бланширования сырья в водяной, паровой или комбинированной среде с различными гидромодулями.

Конструктивные особенности установки:

– наличие двух зон для обработки сырья: как паром, так и водой, что позволяет проводить бланширование водой, бланширование паром и комбинированное бланширование;

– упрощенная конструкция рабочего органа, выполненная в виде колесчатого вала для быстрого перемещения носителя с сырьем из одной зоны в другую;

– наличие термостата, позволяющего регулировать температуру теплоносителя.

Данные конструктивные особенности установки позволяют обеспечить проведение любого из трёх указанных способов бланширования, а также упрощают выполнение процесса бланширования, что уменьшает временные затраты на проведение экспериментальных исследований по разработке оптимального режима бланширования сырья.

Экспериментальная установка иллюстрируется чертежами, представленными на рисунках 1–3.

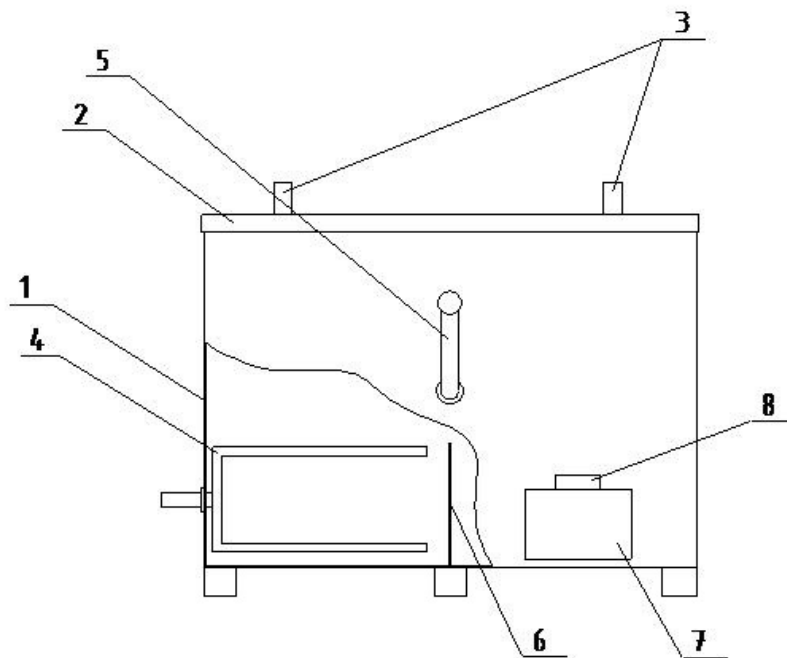


Рисунок 1 – Фронтальный вид с местным разрезом установки для осуществления, комбинированного бланширования

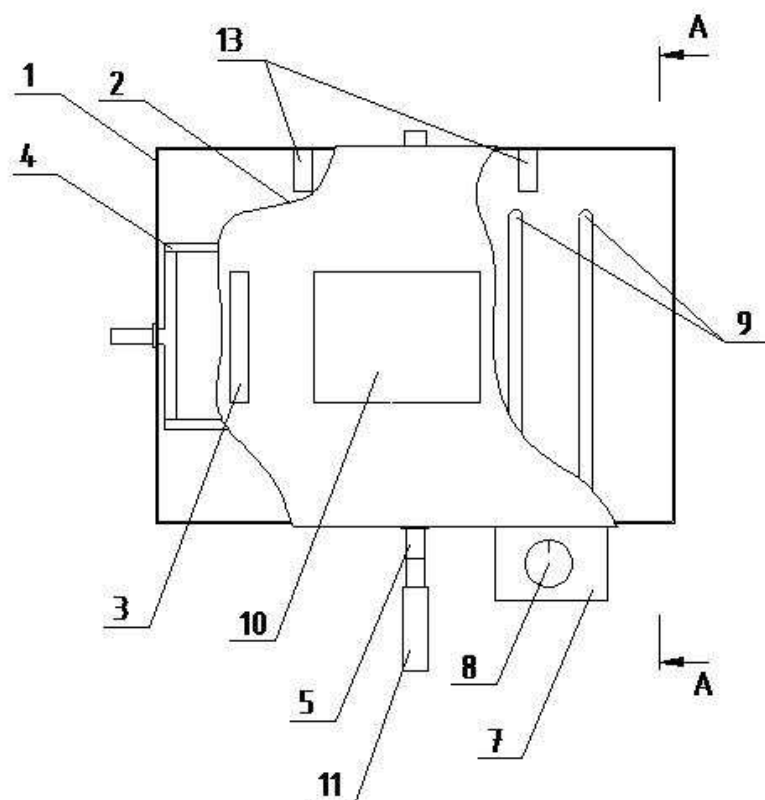


Рисунок 2 – Вид сверху

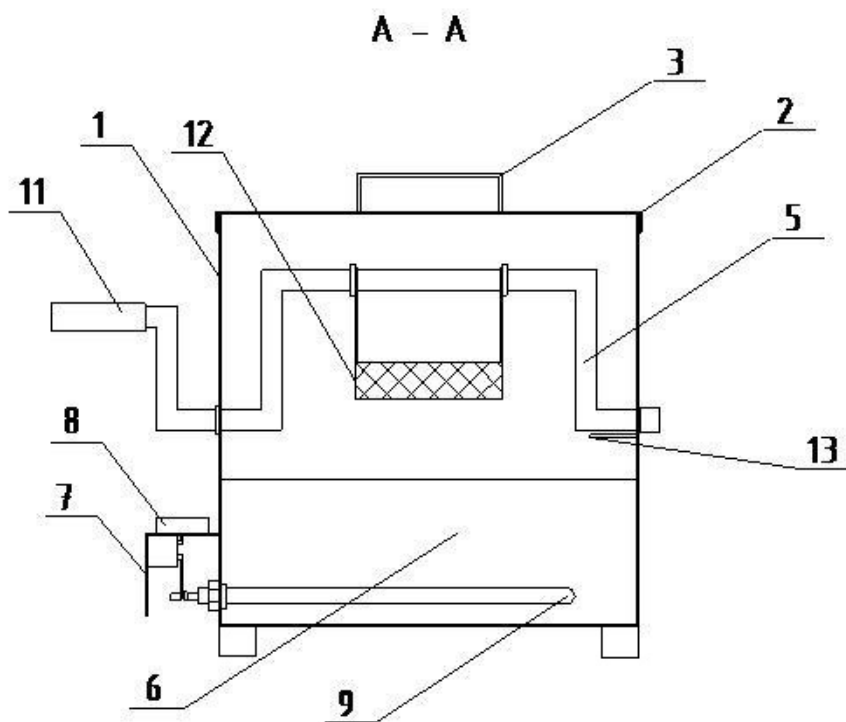


Рисунок 3 – Разрез А-А

Экспериментальная установка состоит из прямоугольного корпуса 1 закрывающегося сверху крышкой 2 с ручками 3 и смотровым окном 10. Внутри корпус установки разделен на две рабочие зоны перегородкой 6. Корпус установки выполнен из нержавеющей стали. В одной из зон установлен паровой коллектор 4 с перфорированными отводами для обработки сырья паром, в другой зоне установлен ТЭН 9 для нагревания воды до заданной температуры. ТЭН снабжен капиллярным термостатом 8, что позволяет регулировать её температуру. Блок термостата и отводы контактов ТЭНа защищены кожухом 7. Рабочая часть установки представляет собой коленчатый вал 5, приводимый в движение в ручную, с помощью ручки 11. На валу установлена съёмная корзина 12. В зависимости от направления вращения вала корзина может опускаться в зону обработки паром или в зону обработки водой. Угол поворота вала ограничен стопорами 13.

Работа установки осуществляется следующим образом. Сырьё укладывается в съёмную корзину 12, которая затем помещается на коленчатый вал 5. Установка закрывается крышкой 2. Коленчатый вал вращается вручную ручкой 11, перемещая корзину с сырьем в зону обработки паром либо в зону обработки водой. Сырьё выдерживается до достижения требуемой температуры. После окончания обработки крышка установки открывается, и носитель с сырьем извлекается.

Процесс комбинированного бланширования проводился при температуре воды от 70 до 95 °С и шагом изменения температуры 5 °С и острым паром с температурой 100 °С с использованием двух различных гидромодулей при соотношении сырьё/вода 1/9 и 1/15. Время бланширования водой задавалось изначально и изменялось от 1 до 5 мин с шагом 1 мин. В ходе проведения эксперимента удельная поверхность образцов изменялась от 0,2003 и до 0,4359 м²/кг. Окончание процесса бланширования устанавливалось по достижению образцом температуры в центре 60 °С, которая контролировалась при помощи термопары.

Полученные экспериментальные данные позволяют определять длительность процесса, комбинированного бланширования и будут использованы для дальнейших исследований.

Библиографический список

1. Астравович, В. Л. Разработка оптимального режима комбинированного бланширования ската звездчатого / В. Л. Астравович, С. П. Райбулов, О. А. Голубева // Международная научно-практическая конференция "Современные эколого-биологические и химические исследования, техника и технология производств" (7 апреля 2015) : Материалы междунар. науч.-практ. конф. в 2 ч. : ч. 2 / Федер. гос. бюджетное образоват. Учреждение высш. проф. образования "Мурм. гос. техн. ун-т". – Мурманск : Изд-во МГТУ, 2015. – С. 18–21.
2. Обухова, Н. Е., Шокина Ю. В., Щетинский В. В. Способ приготовления кулинарного продукта из ската колючего. – Патент РФ А23 L № 2495599 от 06.06 2012.
3. Скачков, В. П. Пищевое использование мяса океанических хрящевых рыб. – М. : Пищ. пром-ть, 1975.
4. Стратегия развития пищевой и перерабатывающей промышленности Российской Федерации на период до 2020 года (утв. распоряжением Правительства РФ от 17 апреля 2012 г. № 559-р).

Теоретические и практические основы процесса измельчения с использованием поршневого экструдера

Голубева О. А., Греков Е. О. (г. Мурманск, ФБГОУ ВПО "Мурманский государственный технический университет", кафедра технологического и холодильного оборудования, e-mail: golubevaoa@mstu.edu.ru, zhenyagr@mail.ru)

Аннотация. В статье определены теоретические основы проведения экспериментальных исследований процесса измельчения сырья из ската звёздчатого с использованием поршневого экструдера.

Abstract. In the article the theoretical foundations of experimental studies of grinding process of slope zvezdchatogo using piston extruder.

Ключевые слова: скат, экструдер, прессование, эквивалентный диаметр, коэффициент формы, гранулометрический состав.

Key words: scat, extruder, extrusion, equivalent diameter, form factor, group: coal and peat-metric composition.

Измельчение – достаточно часто встречающаяся операция подготовки сырья [2]. Состояние сырья после измельчения характеризуется степенью измельчения и гранулометрическим составом.

До процесса измельчения частицы реальных дисперсных материалов в основном имеют разнообразную геометрическую форму, отличную от идеальных геометрических тел.

Методы дисперсионного анализа не позволяют достаточно полно охарактеризовать каждую частицу дисперсной системы в трех измерениях, поэтому пользуются некой аппроксимацией, т. е. заменой частиц реального материала эквивалентными частицами правильной геометрической формы. Только объект сферической формы может быть охарактеризован одним числовым значением. Достаточно сказать, что диаметр сферы равен 70 мм, и это даст исчерпывающую информацию о ее размере. Охарактеризовать куб таким же образом уже невозможно, поскольку значение 70 мм может относиться как к длине ребра, так и к диагонали. Однако в том числе и для частиц кубической формы существует ряд свойств, которые могут быть охарактеризованы единственно возможным числом. Это, например, масса, объем или площадь поверхности. Таким образом, обладая инструментарием для определения массы частицы, можно полученную массу рассмотреть как массу сферической частицы и получить значение для диаметра сферической частицы, облада-

ющей такой же массой, как исходная частица угловатой формы. Данный подход известен как теория эквивалентной сферы. Измеряя некоторые характеристики частицы, предполагается, что они относятся к эквивалентной сферической частице, и вычисляется однозначно определяемый параметр (диаметр сферы), который характеризует частицу. Этот пример демонстрирует, что нет необходимости описывать частицу тремя или более числовыми значениями, которые конечно точнее характеризуют размер, но неудобны по многим соображениям.

Измельчению подвергались куски сырья произвольной формы и различного размера, поэтому для определения степени измельчения для характеристики сырья был использован эквивалентный диаметр. Отношение эквивалентного диаметра сырья к конечному диаметру частиц, равному диаметру отверстий матрицы, позволило определить степень измельчения сырья.

Результатом гранулометрического анализа является кривая вероятностного распределения количества частиц от их размера, позволяющая оценить однородность полученного полуфабриката.

В ходе проведения исследования состояние измельчаемого сырья рассматривалось как напряженно-деформированное, а тип нагружения – динамический, в результате которого получается структура характеризующаяся анизодиаметрическими частицами. Приложенная нагрузка является равномерно распределенной, что и определило впоследствии конструкцию установки. Изменение усилия измельчения при одинаковой степени измельчения и параметрах исходного сырья достигалось варьированием формы и диаметра отверстий рабочей матрицы.

Для сравнения геометрических фигур различных форм необходим некоторый геометрический критерий. Фигуры, относящиеся к одному классу форм, сравниваются с помощью коэффициента подобия. Фигуры в пределах одного класса простых форм могут сравниваться по определяющему их параметру. При сравнении же фигур различных классов простых форм возникают трудности в выборе критерия сравнения.

Для сравнения влияния на процесс измельчения формы отверстий был выбран коэффициент формы.

Основные свойства коэффициента формы:

1. Безразмерная величина, не зависящая от масштаба фигур.
2. Позволяет дать количественную оценку формы геометрических фигур с выпуклым контуром и может служить критерием для оценки их "пра-

вильности" ("симметричности"). Чем меньше коэффициент формы, тем "правильнее" фигура.

3. Любая фигура с выпуклым контуром имеет внутри области такую единственную точку (центр полярной системы координат), которая обеспечивает минимальное значение коэффициенту формы.

В экспериментальной установке используются матрицы с отверстиями простой (цилиндрической и конической) и сложной (цилиндр-конус и конус-конус, именуемый иначе "песочные часы") геометрических форм. В ходе исследований коэффициент формы изменялся от 0,0488 до 0,2799.

При подготовке сырья были определены: удельная поверхность, эквивалентный диаметр сырья, усилие резания.

В качестве исследуемого сырья был использован скат неразделанный замороженный, скат неразделанный дефростированный и скат бланшированный обесшкуранный [2, 3].

Усилие резания определялось с помощью прочностномера Food-Checker. Результаты экспериментов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Усилие резания, г

Вид сырья	Направление реза	
	Вдоль волокон при толщине куска 4 мм	Поперёк волокон при толщине куска 10 мм
Бланшированный скат	29	62,7*
Дефростированный скат	27,3	486,7
Замороженный скат	246	1460
Примечание * – Результаты приведены для толщины куска 4 мм		

Экспериментальные исследования проводились в два этапа.

На первом этапе определялась возможность использования различных форм отверстий для разного вида сырья [4].

Первоначально рассматривались четыре различных формы отверстий рабочей матрицы: цилиндр, конус, конус-цилиндр и конус-конус или "песочные часы". При этом отверстия типа "конус" использовались как диффузор, так и как конфузор.

При проведении первого этапа было установлено, что для замороженного и дефростированного сырья возможно использовать рабочие матрицы с отверстиями конфузор, конус-цилиндр и "песочные часы". От отверстий цилиндр и диффузор пришлось отказаться вследствие большого бокового и лобового сопротивлений соответственно. Для бланшированного сырья успешно работают все виды отверстий.

На втором этапе были проведены экспериментальные исследования по определению усилия измельчения для различных условий.

По результатам второго этапа эксперимента было установлено, что оптимальной формой являются отверстия типа "песочные часы" вследствие наименьшего сопротивления потоку сырья и наибольшей пропускной способности.

Для полуфабриката из бланшированного ската определено содержание хряща в 100г полученного фарша. Количество хряща определялось путём промывки навески массой 100 г под струей воды до полного вымывания мяса рыбы через сито с диаметром отверстий 1,4 мм марки MNOSZ695.

Содержание хряща на 100 г измельченного бланшированного сырья при диаметре матрицы 7 мм составило от 9,34 до 12,38 г, при диаметре матрицы 4 мм – от 13,27 до 15,49 г.

Библиографический список

1. Голубева, О. А. Проблема применения экструзии при переработке хрящевых рыб Северного бассейна / О. А. Голубева, Е. О Греков // "Современные концепции научных исследований" (27–28 февраля, Москва) XI Международная научно-практическая конференция. – Москва, Евразийский Союз Учёных. Ежемесячный научный журнал № 2 (11)/2015. – ч. 2. – С. 23–24.

2. Голубева, О. А Экструзия как альтернатива дефростации / О. А. Голубева, Е. С. Новикова, А. С. Саенков // Сборник научных трудов по материалам международной научно-практической конференции "Перспективные инновации в науке, образовании, производстве и транспорте '2009" (Одесса, 15–30 июня 2009г.). Том I. Транспорт, Технические науки. – Одесса : Черноморье, 2009. – С. 60–62.

3. Голубева, О. А. Производство фарша из ската звёздчатого методом экструзии / О. А. Голубева, Ю. В. Шокина, Е. О. Греков // Материалы V международной научно-практической конференции "Fundamental and applied sciences today V" (30–31 марта 2015, North Charleston, USA) – т. 3. – С. 120–124.

4. Роголев, А. И., Голубева О. А. Способ измельчения биологических продуктов. Патент Российской Федерации RU 2031583 C1 от 27.03.95 бюл. – № 9.

Исследование процесса тузлучного посола рыбы с применением взвешанного слоя

Дьяков А. В. Глазунов Е. А. (г. Мурманск, ФБГОУ ВПО "Мурманский государственный технический университет", кафедра технологического и холодильного оборудования)

Abstract. The study of hydrodynamics of the flow at ambassador of fish in circulating solution of water with salt.

Внедрение в рыбоперерабатывающую промышленность новых технологий и совершенствование существующих технологических процессов является одной из важнейших приоритетных задач. Связано это с необходимостью обеспечения населения качественной и не дорогой рыбной продукцией, экономией энергоресурсов и модернизации промышленного сектора экономики. Разработка технических решений увеличивающих эффективность работы рыбоперерабатывающих предприятий является очень актуальной в настоящее время и необходимой для продовольственной безопасности страны. Важным направлением развития технологии производства рыбной продукции является производство соленой рыбы и слабосоленых полуфабрикатов для производства копченной продукции. Таким образом, совершенствование процесса посола для получения соленой рыбы и слабосоленого полуфабриката, однородных по содержанию соли в заданных пределах является весьма актуальной задачей.

Целью данного исследования является разработка посольной установки, позволяющей интенсифицировать процесс просаливания рыбы.

Задача: проведение экспериментов по исследованию гидродинамики при посоле мелкой рыбы и установление влияния скорости циркуляции тузлука на технико-экономические показатели процесса просаливания рыбы.

Научные эксперименты проводились, на собранной на кафедре Технологического и холодильного оборудования, установке для посола рыбы в циркулирующем тузлуке. Технические характеристики установки представлены в таблице 1

Таблица 1 – Технические характеристики установки для посола рыбы

Показатель	Значение
Вместимость по тузлуку, дм ³	40
Скорость циркуляции тузлука, м/с	0,2
Потребляемая мощность, кВт	1,0

Окончание таблицы 1

Показатель	Значение
Габаритные размеры, мм:	
длина	560
ширина	540
высота	600
Масса, кг	20

Для проведения экспериментов использовалась сайка. Перед проведением посола неразделанную рыбы размораживали на воздухе при температуре окружающей среды 20 °С. Далее в посольную емкость загружали сырье в виде неразделанной дефростированной рыбы, масса опытной партии составляла 1500 г. Заливали в установку тузлук определенной плотности. В ходе проведения опытов мы использовали тузлук с плотностью 1,200 г/см³ и 1,090 г/см³. Скорость циркуляции тузлука в установке постоянна и составляет 0,2 м/с. Время посола 60 минут. Посол проводился при двух температурных режимах: 22 °С и 10 °С. После посола в ЦИС проводилось определение солености аргентометрическим способом исследуемых образцов. Средняя масса исследуемых образцов: – 44,5 г. Средняя толщина исследуемых образцов: 2,2 мм. Результаты экспериментов представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты экспериментов

Номер опыта	параметры				
	Плотность тузлука, кг/м ³	Температура тузлука, °С	Скорость циркуляции, м/с	Удельная поверхность образцов (среднее), см ² /г	Конечная соленость образца, %
1	1200	22	0	3,13	6,2
2	1200	22	0,2	3,01	9,0
3	1200	22	0	3,09	5,8
4	1200	22	0,2	3,02	8,9
5	1200	22	0	3,12	5,6
6	1200	22	0,2	3,05	8,8
7	1090	22	0	3,03	3,8
8	1090	22	0,2	3,08	6,9
9	1090	22	0	3,11	3,5
10	1090	22	0,2	3,06	6,4
11	1090	22	0	3,10	3,7
12	1090	22	0,2	3,11	6,6
13	1200	10	0	3,09	5,0
14	1200	10	0,2	3,05	7,6
15	1200	10	0	3,07	4,8

Окончание таблицы 2

Номер опыта	параметры				
	Плотность тузлука, кг/м ³	Температура тузлука, °С	Скорость циркуляции, м/с	Удельная поверхность образцов (среднее), см ² /г	Конечная соленость образца, %
16	1200	10	0,2	3,09	7,4
17	1200	10	0	3,00	3,2
18	1200	10	0,2	3,06	6,0
19	1090	10	0	3,09	3,2
20	1090	10	0,2	3,02	6,1
21	1090	10	0	3,89	3,2
22	1090	10	0,2	3,79	4,9
23	1090	10	0	3,98	3,4
24	1090	10	0,2	4,03	5,1

Результаты экспериментов позволили сделать вывод о возможности интенсификации посола рыбы во взвешенном слое. Установление выявленной закономерности позволит, интенсифицировать или замедлять (регулировать) процесс посола рыбы на рыбообрабатывающих производствах. Для уточнения зависимости требуется проведение дополнительных исследований.

Библиографический список

1. Аношин, А. М. Теоретические основы массообменных процессов пищевых производств. – М. : Пищевая пром-сть, 1999. – 284 с.
2. Карпов, В. И. Технологическое оборудование рыбообрабатывающих предприятий : учеб. пособие для ВУЗов по спец. 1706 "Машины и аппараты пищевых производств". – М. : Колос, 1993. – 18 с.
3. Леванидов, Н. П., Ионас Г. П., Слущкая Т. Н. Технология соленых, копченых и вяленых рыбных продуктов. – М., ВО "Агропромиздат", 1987. – 159 с.

Устройство экспресс-очистки тузлука

Тепляшина С. И., Иваней А. А. (г. Мурманск, ФБГОУ ВПО "Мурманский государственный технический университет", кафедра технологического и холодильного оборудования, e-mail: sveta_ni89@mail.ru)

Аннотация. Описание способа очистки отработанных тузлуков с использованием ультразвука, генератора ионов серебра и бентонитовой глины для повторного использования солевых растворов.

Abstract. Description of a way of purification of waste brine with ultrasound, silver ion generator and a suspension of bentonite clay for reuse the use of saline solutions.

Ключевые слова: очистка отработанных тузлуков, ультразвук, генератор ионов серебра, бентонитовая глина.

Key words: purification of waste brine, ultrasound, silver ion generator, bentonite clay.

На современном уровне развития отечественной рыбоперерабатывающей отрасли рациональное использование природных ресурсов может обеспечить внедрение в производство малоотходных и безотходных технологий.

На производящих соленую рыбную продукцию промышленных предприятиях России при приготовлении солевых растворов для посола рыбы используется значительное количество поваренной соли и питьевой воды. В отработанных тузлуках снижается содержание соли, они загрязнены взвешенными частицами, жирами и азотистыми соединениями, переходящими из исходного сырья при просаливании, имеют повышенную микробиологическую обсемененность и не могут быть использованы повторно без специальной очистки на очистных сооружениях [1]. Следует отметить, что большинство существующих очистных систем находятся в высокой ценовой категории и не позволяют полноценно утилизировать жидкие производственные отходы, поэтому регенерация отработанных тузлуков – актуальная задача.

В настоящее время на кафедре технологий пищевых производств Мурманского государственного технического университета разработана установка для экспресс-очистки отработанных солевых растворов. На данном устройстве обрабатывается технологическая схема регенерации тузлуков с использованием ультразвука, генератора ионов серебра, бентонитовой глины.

Схема установки представлена на рис. 1 [2]

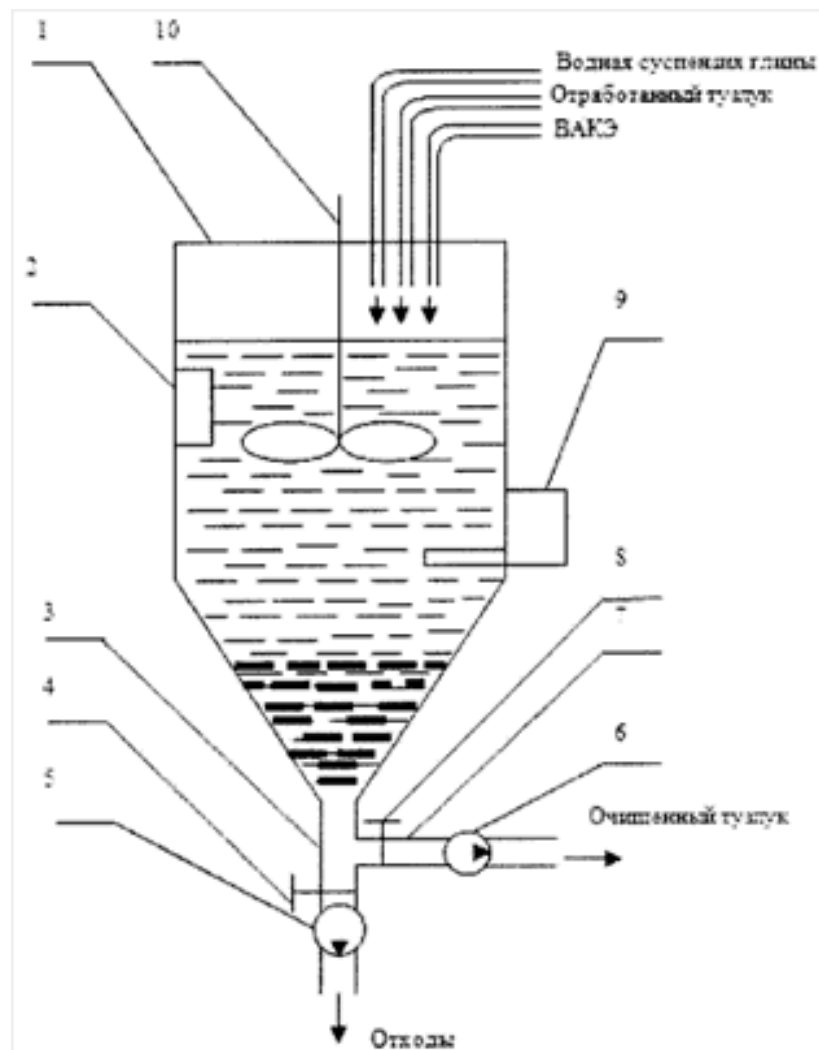


Рисунок 1 – Схема устройства экспресс-очистки туалета

Устройство экспресс-очистки туалета включает камеру очистки 1, генератор ультразвуковых колебаний 2, генератор коллоидных ионов серебра 9, систему трубопроводов 3 и 7, патрубки с вентилями 4 и 8, насосы 5 и 6.

Камера очистки выполнена цилиндрической формы с конусообразным сужением в нижней части и снабжена мешалкой 10, к верхней части камеры очистки подведены трубопровод подачи суспензии бентонита, трубопровод подачи вкусоароматического копильного экстракта (при необходимости) и трубопровод подачи отработанного туалета, генератор ультразвуковых колебаний и генератор коллоидных ионов серебра установлены внутри камеры очистки на ее поверхности.

На данную установку разработаны и опубликованы патенты:

– патент на полезную модель № 135233 "Устройство экспресс-очистки туалета";

– патент на полезную модель № 128821 "Устройство для регенерации тузлука с использованием ультразвука".

Для очистки солевых растворов используется следующая технологическая схема.

Предварительно приготовленная суспензия бентонита вводится в отработанный тузлук при непрерывном перемешивании, которое продолжается в течение нескольких минут. Затем солевой раствор оставляют в покое. В процессе осаждения тузлук обрабатывается генератором ультразвуковых колебаний, в результате чего происходит процесс осветления раствора, коагуляции жиро-белковых включений, а также уменьшение степени обсемененности микроорганизмами вследствие стерилизующего воздействия ультразвука. После завершения процесса осветления производится фильтрование для отделения взвеси и насыщение солевого раствора ионами серебра для снижения уровня микробиологической активности.

Предложенный способ регенерации позволяет очистить тузлук сильной степени загрязненности, полученный после посола таких видов рыб как ерш, сельдь. На рисунке 2 представлены фотографии тузлука до и после очистки.



Рисунок 2 – Тузлук до и после очистки

Прозрачность отработанных солевых растворов в среднем составила 50 люкс, после очистки – 620 люкс. Содержание сухих веществ очищенного

тузлука $C_b = 6,5 \%$; угол преломления $n_D = 1,3426$, что близко к значениям чистого солевого раствора такой же плотности: $C_b = 6,4 \%$; $n_D = 1,3424$. Показатели отработанного тузлука: $C_b = 7,2 \%$; $n_D = 1,3438$.

Для определения целесообразности применения устройства экспресс-очистки тузлука на рыбоперерабатывающих предприятиях была произведена оценка эффективности инвестиционного проекта от внедрения данной установки для малого предприятия ООО "Мурманские рыбопродукты" и микропредприятия ООО "ИНТРО".

Из расчетов следует, что разработанный проект предусматривает небольшие капитальные вложения, однако отдача от него большая. По уровню рентабельности 19,1, сроку окупаемости 6 месяцев, чистому дисконтированному доходу за 10 лет 4524907 руб. и внутренней норме доходности 380 % проект является выгодным для малого предприятия ООО "Мурманские рыбопродукты". Запас устойчивости составляет 365 %.

Для предприятия ООО "ИНТРО" разработанный инвестиционный проект является экономически эффективным. Уровень рентабельности составляет 4,2, срок окупаемости 2,4 года, чистый дисконтированный доход за 10 лет 31691 руб., внутренняя норма доходности 83 %.

Из приведенных выше данных следует, что проект выгоден в большей степени для предприятий с большим объемом производства.

Библиографический список

1. Боева, Н. П. Очистка отработанных тузлуков / Н. П. Боева, О. В. Бредихина, А. И. Бочкарев // Рыбпром. – 2007. – № 1. – С. 21–23.
2. Пат. 135233 Российская Федерация, МПК А23В4/00. Устройство экспресс-очистки тузлука [Текст] / Иваней А. А., Недбайлова С. И., Ильин А. Ю., Никонова А. С. ; заявитель и патентообладатель ФГОУВПО "Мурм. гос. техн. ун-т". – № 2013131848/13; заявл. 09.07.2013 ; опубл. 09.07.2013. – 3 с. : ил.

Повышение эффективности процесса обработки кальмара в копильно-сушильном и консервном производствах

Тихонова П. А., Похольченко В. А. (г. Мурманск, ФБГОУ ВПО "Мурманский государственный технический университет", кафедра технологического и холодильного оборудования, e-mail: tihonovaPA@mstu.edu.ru, pokholchenkoVA@mstu.edu.ru)

Аннотация. Целью являлись разработка и создание устройства, осуществляющего процесс отделения кожи от тушки кальмара более эффективно, с наименьшими ресурсо- и энергозатратами. Разработка направлена на повышение качества шкуроотделения и увеличения выхода готовой продукции.

Abstract. In the article there was viewed a machine for squid skinning and a method of skin removal with the machine. The objective was to develop and construct a device able to conduct more effective skin removal with less resource and power inputs. The development is aimed at improvement of skinning quality and at gaining in yield.

Ключевые слова: машина для обесшкуривания, трудосберегающие процессы, эффективное обесшкуривание, повышение качества шкуроотделения, ресурсозатраты, энергозатраты.

Key words: machine for squid skinning, labor-saving processes, effective skinning, advancement of skinning quality, resource inputs, power inputs

Отделение кожи от кальмара представляет собой трудоемкий и длительный процесс. Как правило, обесшкуривают кальмар либо в специальных машинах, либо ошпаривают в горячей воде. Известно, что при термической обработке кальмар может терять до 30 % массы. При этом теряются ценные питательные вещества, что в свою очередь снижает ценность кальмара.

В настоящее время в шкуроемных машинах тушки или филе кальмара подвергают воздействию горячей воды при одновременном механическом воздействии щеток, лопаток, пластин и т. д. Это обеспечивает снятие не только верхнего пигментного слоя, но и очень тонкой плотной оболочки, которая покрывает наружную и внутреннюю поверхности мантии, что в свою очередь предотвращает при дальнейшей тепловой обработке скручивание мяса кальмара [1].

Однако использование горячей воды вместе с трением для обесшкуривания имеет существенные недостатки: кальмар теряет водорастворимые вещества, уменьшается его масса, следовательно, и выход готовой продукции.

Из-за потери ценных и питательных веществ существенно снижается его ценность, при этом консистенция мяса кальмара становится жесткой. Кроме того, использование щеток, мешалок обычной конфигурации ускоряет процесс снятия кожи с кальмара, однако существенно снижает качество очищенного кальмара [2].

Известны обесшкуривающие бланширователи, в которых процесс снятия кожного покрова происходит в два этапа, с последующим повышением температуры воды [3].

Был разработан и собран опытный образец машины (машина для обесшкуривания кальмара), обеспечивающий повышение качества очищаемого от кожи кальмара при сохранении высокой степени очистки [4].

Для повышения степени очистки в машине для обесшкуривания кальмара крышка выполнена в виде рамы с перекладинами по диаметру, в центре которых жестко установлен мотор-редуктор с мешалкой, выполненной спиралевидной формы, причем на одном конце перекладин установлен груз-противовес, необходимый для откидывания крышки и поддержания баланса при работе машины, а противоположный конец перекладин снабжен откидной защелкой, внутри корпуса коаксиально установлен перфорированный бак-вкладыш.

Благодаря наличию этих элементов в конструкции, кожа кальмара, соприкасаясь с перфорированным баком-вкладышем и спиралевидной мешалкой отделяется от тушки без травмирования.

На рис. 1 показан продольный разрез машины, на рис. 2 – вид сверху.

Машина для обесшкуривания кальмара содержит цилиндрический корпус 1 (рис. 1, 2). Цилиндрический корпус 1 установлен на станине 2. В верхней части корпус 1 снабжен откидной крышкой 3. Откидная крышка 3 выполнена в виде рамы с перекладинами 3а, расположенными по диаметру рамы. В центре перекладин 3а жестко установлен червячный мотор-редуктор 4 с мешалкой 5. Мешалка 5 выполнена спиралевидной формы (рис. 1) и состоит из прутков разной высоты, которые закреплены на валу 6 мешалки 5. Прутки мешалки 5 выполнены из нержавеющей стали. Внутри корпуса 1 коаксиально установлен съемный перфорированный бак-вкладыш 7 для загрузки неочищенного кальмара и заливки слабо-кислого пищевого раствора концентрацией 0,5–1,5 % и температурой от 5° до 15 °С. Соотношение кальмара и слабокислого пищевого раствора составляет 1 : 2. Бак-вкладыш 7 перфорирован только по боковой поверхности. Корпус 1 в нижней части снаб-

жен сливным патрубком (на рис. 1 не изображен) для удаления отработанного раствора кислоты и шкуры кальмара. Вместимость перфорированного бака-вкладыша составляет 30–50 кг неочищенного кальмара. На одном конце переключателя 3а установлен груз-противовес 8 для поддержания баланса при работе машины и для осуществления откидывания крышки 3. На противоположном конце переключателя 3а устанавливают откидную защелку 9.

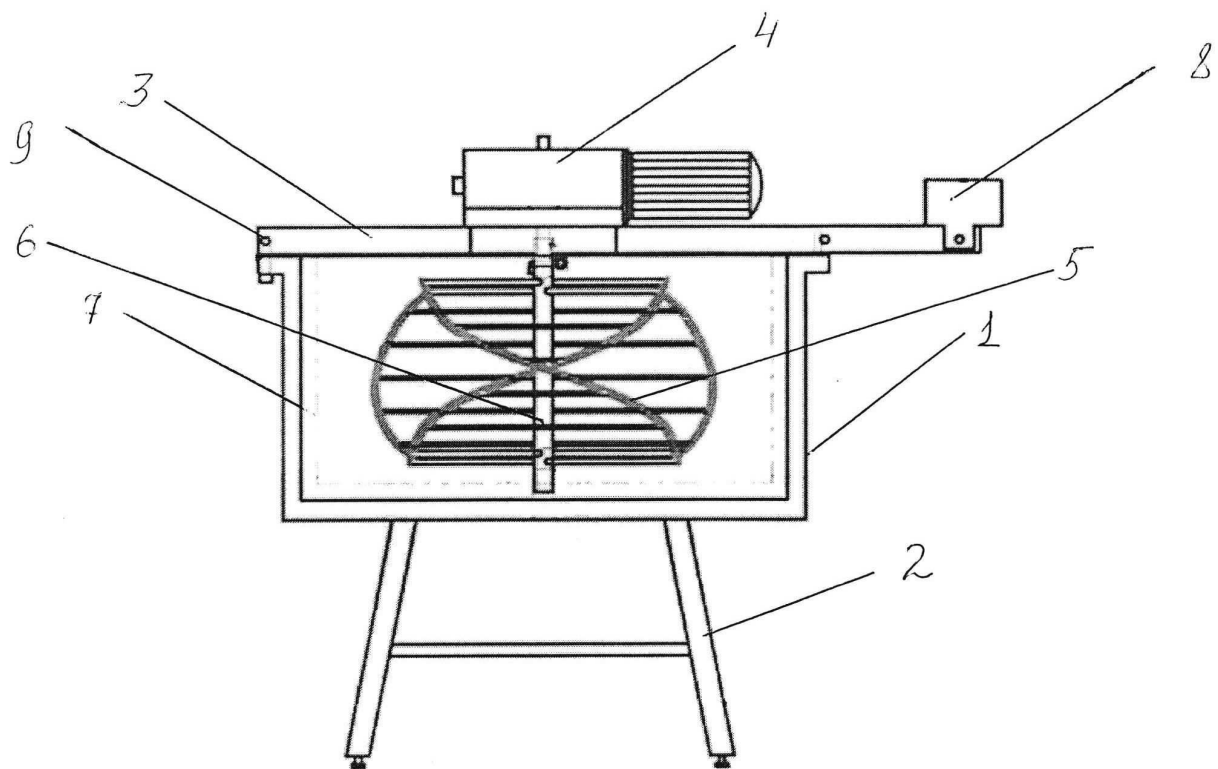


Рисунок 1 – Продольный разрез машины

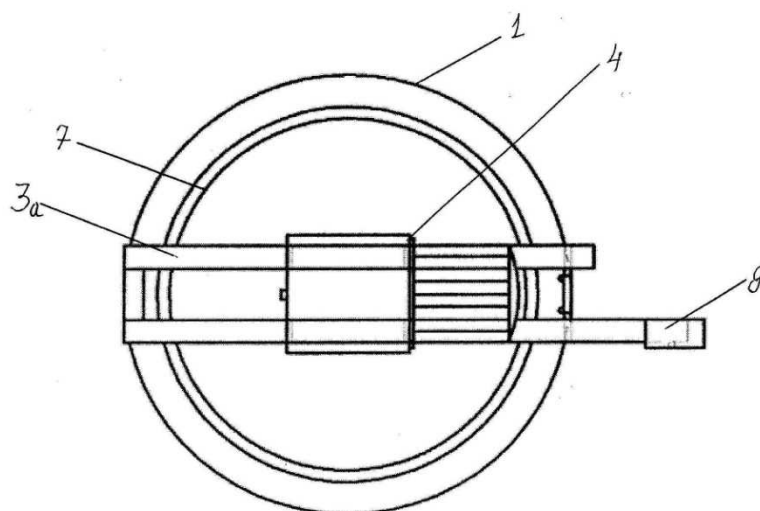


Рисунок 2 – Вид сверху

Машина работает следующим образом.

Неочищенный кальмар загружают в бак-вкладыш 7. Затем заливают раствор пищевой кислоты концентрацией, взятой из интервала 0,5–1,5 % и с температурой 5–15 °С (соотношение кальмара и раствора пищевой кислоты составляет 1 : 2), закрывают крышку 3, при этом спиралевидная мешалка 5 погружается внутрь бака-вкладыша 7, устанавливают откидную защелку 9 и фиксируют крышку 3 к корпусу 1. Включают червячный мотор-редуктор 4, который приводит в движение мешалку 5 в баке-вкладыше 7, кальмар непрерывно перемешивается с помощью мешалки 5, также трется о перфорированные стенки бака-вкладыша 7, за счет этого происходит интенсивное и деликатное отделение кожи кальмара. Процесс идет интенсивно, при этом не происходит разрыва самого сырья за счет спиралевидной конфигурации мешалки 5 и за счет боковой перфорации бака-вкладыша 7. За процессом обесшкуривания удобно визуально наблюдать. По достижению указанной степени очистки процесс завершается. Отработанный раствор сливают через сливной патрубок. Вынимают откидную защелку 9 и под действием тяжести груза-противовеса 8 откидная крышка 3 вместе с мотор-редуктором и мешалкой 5 откидывается вверх, при этом мешалка 5 удаляется из бака-вкладыша 7. Очищенный кальмар вручную извлекают из бака-вкладыша 7, далее он поступает на следующие этапы обработки.

Кроме того, использование для обесшкуривания кальмара слабо-кислого раствора пищевой кислоты концентрацией 0,5–1,5 % и температурой от 5° до 15 °С существенно повышает качество очищенного кальмара.

Время обесшкуривания в машине составляет от 5 до 15 минут. Эффективность очистки в машине составляет 97–100 %.

Машина для обесшкуривания кальмара обладает следующими преимуществами: простота конструкции, легкость санобработки, малая металлоемкость, приходящаяся на единицу площади, универсальность, простота обслуживания, высокая ремонтпригодность, невысокое потребление электрической энергии, возможность визуального контроля за процессом.

Предлагаемая машина также обладает долговечностью в связи с расположением мотор-редуктора 4 на откидной крышке 3.

Вся машина выполнена из высококачественной нержавеющей стали. Данная машина также может работать при температуре 50–60 °С, однако это негативно сказывается на качестве продукта (потеря водорастворимых ве-

ществ, частичная денатурация белков, общая потеря массы полуфабриката, и т. д.). Без перфорированного бака-вкладыша машину можно использовать для интенсивного вкусового посола, для замачивания сухих водорослей, а также можно использовать для мойки небольших порций сырья.

В настоящее время идет тестирование машины и подбор оптимальных режимов работы для получения максимально высокой степени очистки кальмара.

Библиографический список

1. Направления совершенствования оборудования для первичной обработки кальмара / Ефимов В. Н. // Реферативная и аналитическая информация. Сер. Технологическое оборудование для рыбной промышленности / ВНИИЭРХ, 1990. – вып. 1. – С. 2–16.

2. Устройство для обесшкуривания кальмара / Гапонов В. В. // Рыбн. Хоз-во. Сер. Технологическое оборудование для рыбной промышленности. Отеч. произ. опыт: ЭИ/ЦНИИТЭРХ. – 1988. – Вып. 1. – С. 7–8.

3. Обработка нерыбных объектов промысла / Куликов П. И. // Обзорная информация / ЦНИИТЭИРХ, сер. Технологическое оборудование, 1973. – вып. 4. – С. 26–28.

4. Заявка 2015139075 Российская Федерация, МПК А 22 С 29/00. Машина для обесшкуривания кальмара / Плясунова П. А., Похольченко В. А., Чуб В. С., Китов П. В., Иваней А. А. ; заявитель и патентообладатель Мурманский гос. техн. ун-т. – № 2015139075 ; заявл. 14.09.2015.

Исследование изменения теплоемкости и теплопроводности молока в расширенном диапазоне температур

Федышена О. М., Голубева О. А. (г. Мурманск, ФБГОУ ВПО "Мурманский государственный технический университет", кафедра технологического и холодильного оборудования, e-mail: oksi-fed@ya.ru, golubevaoa@mstu.edu.ru)

Аннотация. В статье изложена методика проведения исследований теплоёмкости и теплопроводности молока в расширенном диапазоне температур. Исследования проводились методом С-калориметра.

Abstract. The paper sets out the methodology of the study of heat capacity and thermal conductivity of the milk in the extended temperature range. The studies were conducted by C- calorimeter .

Ключевые слова: гетерогенные смеси, теплоемкость , калориметр.

Key words: heterogeneous mixture specific heat calorimeter.

Теплофизические характеристики пищевых продуктов являются одними из самых важных для изучения процесса переработки пищевого сырья. Важнейшими характеристиками можно считать удельную массовую теплоёмкость и теплопроводность.

В качестве исследуемой гетерогенной смеси выбрано молоко цельное жирностью 1,5 %; 2,5 %; 3,2 %; 4 %, как наиболее применяемое в пищевой промышленности.

При проведении литературного обзора установлено, что данные для удельной теплоёмкости и теплопроводности молока различной жирности при высоких температурах представлены в узком диапазоне температур. Так же отсутствуют математические зависимости, позволяющей определить данные параметры при необходимой температуре. Существующие математические уравнения позволяют определить значение исследуемых параметров молока до 80 °С.

Для определения теплоёмкости был выбран метод динамического С-калориметра.

Исследования проводились с помощью измерителя теплоёмкости и измерителя теплопроводности ИТ-С-400, диапазон измерений от "минус" 125 °С до "плюс" 400 °С. Допустимая погрешность установок ± 10 %. С помощью микровольтнаноамперметра Ф-136 измерялся перепад температур на рабочей пластине и на образце и рассчитывалось тепловое сопротивление исследуемой жидкости.

Для определения каждого теплофизического параметра проведено по 12 серий экспериментов, по 3 серии на молоко каждой жирности.

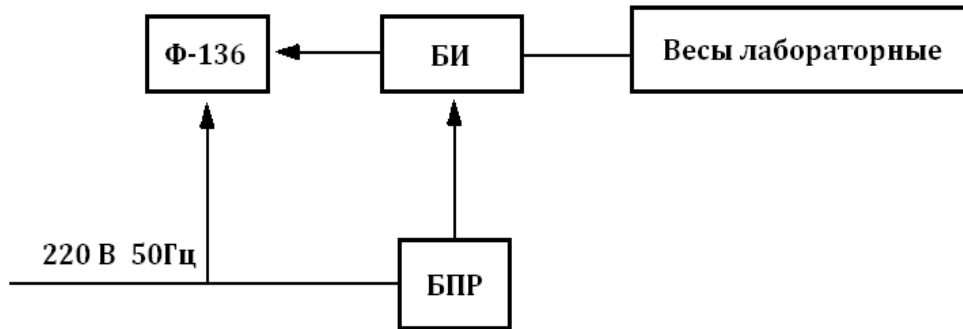


Рисунок 1 – Тепловая схема динамического С-калориметра

Результаты обработаны при помощи программы DataFit 8.1. и построены поверхности отклика.

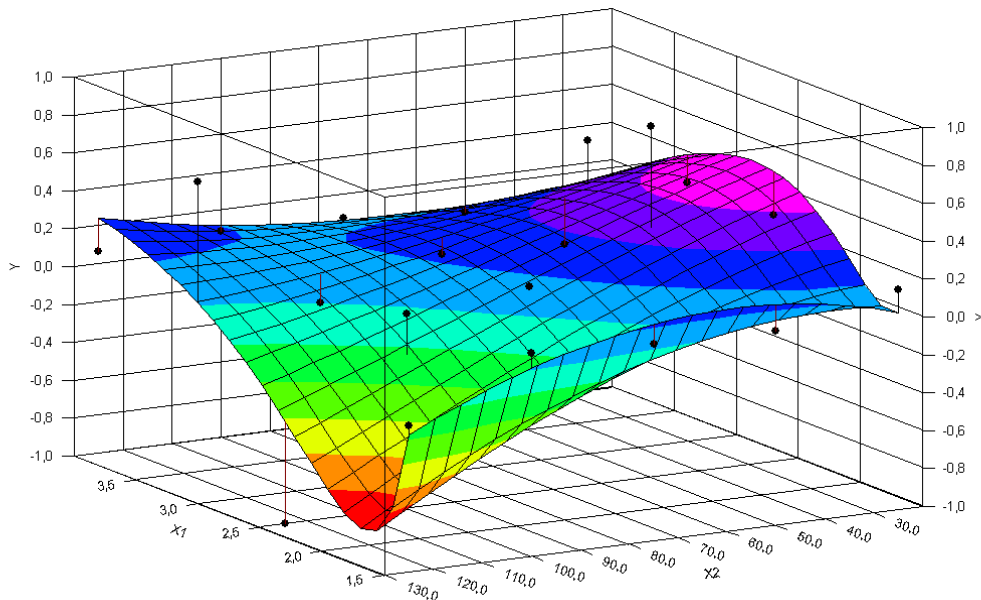


Рисунок 2 – Поверхность отклика для теплоёмкости молока различной жирности в диапазоне температур от 25 до 125 °С

С увеличением температуры прослеживается сначала уменьшение теплоёмкости, а затем некоторое её увеличение; причём с увеличением жирности молока интервал падения теплоёмкости сокращается, а интервал повышения – увеличивается.

Рабочая формула для расчета теплового сопротивления

$$P_o = [n_o \cdot S(1 + \sigma_c) / (n_T \cdot K_n)] - P_k, \quad (1)$$

где n_o – перепад температуры на капсуле с жидкостью, К;

n_T – перепад температуры на рабочей пластине, К;

S – площадь поперечного сечения капсулы, м²;

σ_c – поправка, учитывающая теплоёмкость капсулы с жидкостью, Дж/К;

$K_{\text{п}}$ – тепловая проводимость пластины, Вт/К;

R_k – поправка, учитывающая тепловое сопротивление контакта, неидентичность и тепловое сопротивление заделки, (м² · К) /Вт.

Значение σ_c определялось по формуле

$$\sigma_c = C_k / [2 \cdot (C_c + C_k)], \quad (2)$$

где C_k – полная теплоёмкость капсулы с исследуемой жидкостью, Дж/К;

C_c – полная теплоёмкость стержня, Дж/К.

Параметры R_k , C_c , $K_{\text{п}}$ являются константами установки, не зависят от свойств испытуемого образца.

На основании полученных расчётов определялся коэффициент теплопроводности исследуемой жидкости

$$\lambda = (h_k - \delta_{\text{кр}} - \delta_{\text{д}}) / (P_o - [\delta_{\text{кр}} / \lambda_{\text{кр}} + \delta_{\text{д}} / \lambda_{\text{д}}]), \quad (3)$$

где λ – коэффициент теплопроводности исследуемой жидкости, Вт / (м·К);

h_k – высота капсулы с крышкой, м; $h_k = 10,2$ мм

$\delta_{\text{кр}}$, $\delta_{\text{д}}$ – толщина крышки и доньшка, соответственно, м.

Среднее значение коэффициента теплопроводности для определённой температуры определялось как среднее арифметическое из трёх результатов экспериментов.

Полученные результаты и заключения будут использованы при разработке оптимальных режимов работы выпарных аппаратов в условиях критических тепловых потоков.

Библиографический список

1. Голубева, О. А. Исследование кризиса теплообмена I рода в выпарных аппаратах / О. А. Голубева, О. М. Федышена // "Достижения и проблемы современной науки" : Международная научно-практическая конференция, МЦИИ, Уфа, 30 апреля 2015 г. – Уфа, 2015.

2. Голубева, О. А. Кризис теплообмена I рода в гетерогенных смесях и истинных растворах / О. А. Голубева, О. М. Федышена // Современные эколого-биологические и химические исследования, техника и технологии производств" : материалы межд. науч.-практ. конф., Мурманск, 7 апреля 2015 г. / ФГБОУ ВПО "МГТУ" – Мурманск, 2015.

К вопросу о разработке аппаратно-программного комплекса для моделирования непрерывного процесса дымогенерации с ИК-энергоподводом

Шокина Ю. В., Аллояров К. Б., Шокин Г. О. (г. Мурманск, ФБГОУ ВПО "Мурманский государственный технический университет", кафедра технологий пищевых производств, e-mail: shokinayuv@mstu.edu.ru)

Аннотация. В работе рассмотрены основные направления совершенствования процесса получения коптильного дыма с использованием энергии инфракрасного излучения, а также предложена принципиальная схема установки для моделирования непрерывного процесса терморadiационного нагрева, позволяющей исследовать влияние параметров процесса на температуру облучаемого слоя материала малой толщины.

Abstract. The paper discusses the main directions of improving the process of producing smoke with infrared energy, and also been proposed concept the installation to simulate a continuous process thermoradiation heating, which allows to investigate the influence of process parameters on the temperature of the irradiated small thickness material layer.

Ключевые слова: принципиальная схема установки, моделирование непрерывного процесса терморadiационного нагрева слоя материалов малой толщины.

Key words: concept the installation, modeling continuous process thermoradiation heating layer of small thickness materials.

По результатам обзора научной и технической литературы, а также патентного поиска проанализированы конструкции отечественных дымогенераторов экзотермического типа, выделены общие технические характеристики:

- достаточно простая конструкция;
- примитивная система водяного тушения возникающих в процессе пиролиза очагов открытого пламени;
- отсутствие какой-либо механизации технологического процесса дымообразования;
- отсутствие системы автоматического контроля и управления процессом дымообразования.

Наличие у аппаратов подобных характеристик позволяет классифицировать их как морально устаревшие [1, с. 80–112].

Импортные дымогенераторы экзотермического типа в настоящее время являются более конкурентоспособными по сравнению с отечественными благодаря многочисленным опциям, позволяющим [1, с. 95]:

- предотвращать возникновение очагов перегрева топлива в процессе дымообразования;
- контролировать и управлять в автоматическом режиме важными технологическими параметрами коптильного дыма – относительной влажностью, температурой на выходе из аппарата, весовой концентрацией;
- сократить расход энергии и топлива на единицу готовой продукции;
- эффективно очищать дымовые выбросы в атмосферу.

К недостаткам большинства зарубежных и отечественных дымогенераторов до настоящего времени можно отнести отсутствие у них опции контроля за температурой пиролиза древесного топлива, что обуславливает высокую вероятность заражения коптильного дыма полиароматическими углеводородами, обладающими канцерогенным действием на организм человека.

Разработанный в МГТУ дымогенератор с ИК-энергоснабжением имеет ряд преимуществ перед другими экзотермическими дымогенераторами, среди которых [2, с. 4]:

- управляемая стабильно низкая температура пиролиза древесины (по нижней границе температурного диапазона пиролиза древесины – от 300 до 350 °С);
- простота конструкции и удобство технического обслуживания и эксплуатации;
- низкий удельный (на единицу готовой продукции) расход древесины, воды, электроэнергии;
- приемлемая для малых предприятий производительность по готовой продукции (от 200 кг/смену у ИК ДГ до 1000 кг/смену и последующих аппаратов).

Однако ИК-дымогенератор имеет малую производительность по дыму и готовой продукции, что снижает область его производственного применения в связи с требованием повышения производительности труда на рыбоперерабатывающих предприятиях в условиях перехода отечественной промышленности к импортозамещению и наращиванию объемов производимой продукции. Кроме того, применяемые на ИК-дымогенераторах в настоящее время схемы автоматизации по уровню контролируемости и управляемости процесса сильно уступают аналогам, применяемым на зарубежном оборудовании.

Таким образом, совершенствование конструкции ИК-дымогенератора, направленное на существенное повышение его производительности при сохранении канцерогенной безопасности вырабатываемой коптильной среды и создание условий для полной автоматизации процесса, представляется весьма актуальной задачей.

Для решения поставленной задачи целесообразно разработать программно-аппаратный комплекс, позволяющий моделировать условия терморadiационного нагрева топлива в тонком слое, в котором реализован переход от периодического принципа действия к непрерывному.

В предлагаемом комплексе полностью сохраняется основной принцип осуществления процесса пиролиза топлива в ИК-дымогенераторе – облучению в инфракрасном диапазоне подвергаются древесные опилки с различной насыпной плотностью – от 80 до 160 кг/м³ и высоким начальным влажностным содержанием (от 40 до 80 %).

Основным отличием процесса дымогенерации, реализуемого в предлагаемой конструкции, является изменение основных влияющих на температуру пиролиза технологических факторов. Температура пиролиза древесины – ключевой параметр, с точки зрения канцерогенной безопасности вырабатываемого дыма, помимо факторов, характерных для любых аппаратов терморadiационного нагрева (тип излучателя, расстояние от излучателя до поверхности материала, оптические свойства материала, толщина слоя материала) будет зависеть от следующих факторов:

- насыпной плотности древесных опилок, используемых в качестве топлива;
- влажностного содержания опилок;
- скорости конвейера, подающего топливо в рабочую зону, определяющей длительность терморadiационного воздействия на опилки.

Последний фактор, характерный для предлагаемой конструкции ИК-дымогенератора непрерывного действия, позволяет существенно расширить технические возможности автоматизации процесса.

Для повышения надежности расчетов оптимальных режимов дымогенерации в аппарате непрерывного действия уточнены теплофизические характеристики (ТФХ) слоя топлива для дымогенерации – объемная теплоемкость, коэффициент теплопроводности, коэффициент потенциалопроводности теплопереноса (термодиффузии) с использованием метода импульсного теплового неразрушающего контроля [5 с. 63; 6 с. 6].

Библиографический список

1. Шокина, Ю. В. Дымогенераторная техника и технологии / Ю. В. Шокина, А. Ю. Обухов, А. А. Коробицин. – Мурманск : Изд-во МГТУ, 2010. – 216 с.
2. Шокина, Ю. В. Научно-практические основы получения коптильных сред с использованием энергии ИК-излучения и применения их в технологии переработки водного сырья / Ю. В. Шокина // Автореф. дис. ... докт. техн. наук : 05.18.12 и 05.18.04 / Ю. В. Шокина ; Мурманск : МГТУ. – 2011. – 39 с.
3. Программа математического моделирования процесса пиролиза топлива в инфракрасном дымогенераторе второго поколения : свид-во об офиц. рег. прогр. для ЭВМ № 2009610559 Рос. Федерация / А. А. Коробицин, М. А. Волков, Ю. В. Шокина ; правообладатель ФГОУ ВПО "Мурман. гос. техн. ун-т" . – № 2008615671; поступ. 03.12.08 ; зарег. 23.01.2009.
4. Власов, А. Б. Диагностика тепловых потоков ИК-дымогенератора методом количественной термографии с целью повышения энергетической эффективности / А. Б. Власов, К. Б. Аллояров, Ю. В. Шокина // Вестник МГТУ. – 2012. – Т. 15. – № 1. – С. 72–75.
5. Шокина, Ю. В. Метод определения теплофизических характеристик слоя сыпучих сред с элементами импульсного теплового контроля / Ю. В. Шокина. А. Б. Власов. Г. О. Шокин // Вестник ВГУИТ : труды Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2015. – № 1 (63). – С. 63–70.
6. Шокин, Г. О. Определение теплофизических характеристик слоя древесного топлива, используемого для ИК-дымогенерации, усовершенствованным методом с элементами количественной термографии / Г. О. Шокин // Техника и технология пищевых производств : тезисы докладов IX Международной научной конференции студентов и аспирантов (в двух частях) Ч. 2, Могилев, 24–25 апреля 2014 г. – Могилев : Могилевский государственный университет продовольствия. – 2014. – С. 6.

Коррекция обобщенной зависимости для определения коэффициента теплоотдачи при охлаждении рыбы во взвешенном слое

Шутов А. В., Глазунов Е. А. (г. Мурманск, ФБГОУ ВПО "Мурманский государственный технический университет", кафедра технологического и холодильного оборудования, e-mail: Shutovav@edu.ru, glaz.man@mail.ru)

Аннотация. Применение водолеяной смеси способствует интенсификации процесса предварительного охлаждения рыбы и как следствие улучшает показатели качества продукции. Результаты обработки опытных данных, полученных в ходе экспериментов, позволили определить частные эмпирические зависимости для взвешенного слоя, отражающие влияние отдельных факторов. Определено обобщенное уравнение теплообмена при охлаждении рыбы во взвешенном слое с использованием водолеяной смеси.

Abstract. Using water ice mixture promotes the speedup of the process of the preliminary cooling of fish and as effect perfects the factors a quality to product. In the course of undertaking experiment are received results allowed to get the quotient to empirical dependencies for weighted layer, reflecting influence separate factor. The generalised equation exchange by heat is Determined when cooling of fish in weighted layer with use water ice mixture.

Ключевые слова: предварительное охлаждение, рыба, теплообмен.

Key words: preliminary cooling, fish, exchange by heat.

Интенсификация тепломассообменных процессов переработки пищевых продуктов остается одной из основных задач, стоящих перед пищевой промышленностью. Однако повышение интенсивности этих процессов приводит к росту энергозатрат. Нахождение компромисса между интенсивностью процесса и затратами энергии на его проведение остается актуальной задачей. Холодильная обработка рыбы на промысловых судах является основным способом консервирования вылова с целью доставки его в порт для дальнейшей переработки. Первичное звено холодильной цепи обработки – это предварительное охлаждение рыбы. Наибольшее распространение получил способ предварительного охлаждения в морской воде. При этом рыбный слой в воде можно представить как зернистую среду только с макроструктурой, так как размер частиц (рыбы) в ней достаточно велик. Вопрос охлаждения рыбы в водной среде достаточно изучен в настоящее время. Однако анализ проведенных исследований показывает, что имеются возможности повышения интенсивности данного процесса. Одним из способов повышения интенсивности теплообменных процессов при охлаждении рыбы в водной среде связано с применением взвешенного слоя. Основным отличием такого слоя от неподвижного слоя, является перемешивание отдельных частиц, в дан-

ном случае отдельных рыб, во всем объеме, что увеличивает интенсивность процессов, протекающих в слое. При этом гидравлическое сопротивление рыбного слоя Δp остается постоянным, а следовательно, и затраты энергии также не возрастают при значительном повышении интенсивности теплообмена. Таким образом, охлаждение рыбы во взвешенном слое можно отнести к энергосберегающим технологиям.

Степень подвижности частиц при перемешивании зависит от скорости проходящего через него теплоносителя и порозности слоя, т. е. относительной доли объема в слое, незанятого частицами. Практически все авторы, исследовавшие теплообмен во взвешенном слое, говорят о том, что интенсивность процесса будет зависеть от числа Рейнольдса – Re и расходятся во мнениях о влиянии порозности слоя ϵ . Поэтому необходимы экспериментальные исследования для определения влияния ϵ на протекание процесса в каждом конкретном случае.

Для идеальной модели взвешенного слоя порозность меняется от 0,4 до 1. Для расчетов фактического значения порозности взвешенного рыбного слоя отсутствуют надежные формулы.

Проводимые ранее исследования посвящены в основном газовому взвешенному слою с малым размером частиц или жидкому, но также с малым размером частиц и применение их результатов не возможно для описания процесса охлаждения рыбы во взвешенном слое. Поэтому были проведены исследования изменения значений порозности взвешенного рыбного слоя, в зависимости от скорости потока воды через него.

На рисунке 1 представлена схема экспериментальной установки для исследования процесса охлаждения рыбы.

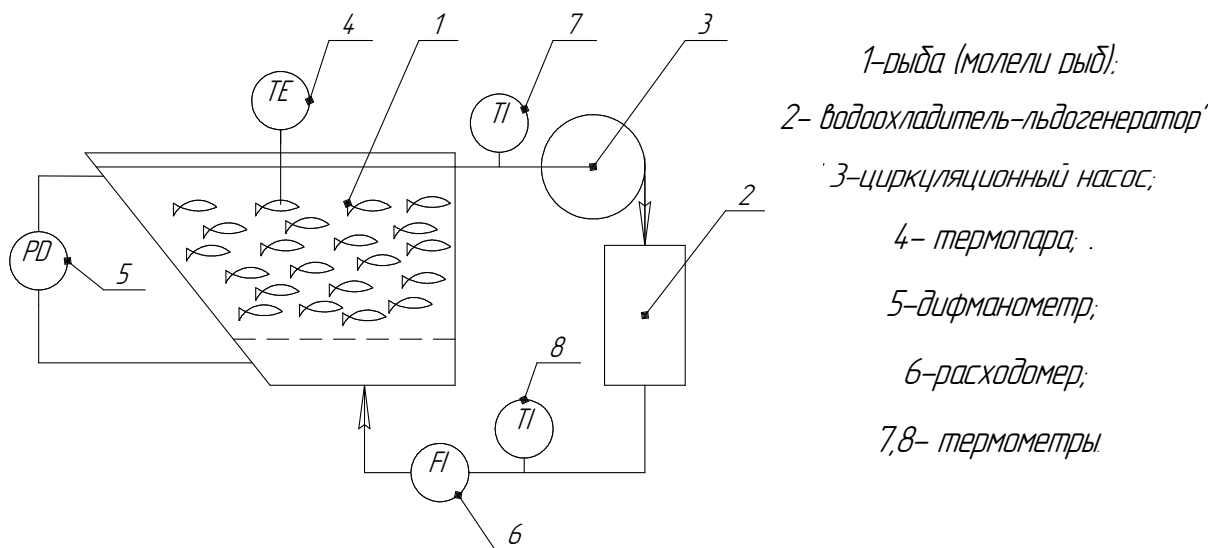


Рисунок 1 – Экспериментальная установка для исследования процесса охлаждения рыбы

Своеобразие рыбного слоя в воде состоит в том, что плотность рыбы и воды отличаются друг от друга не значительно, частицы (рыба) имеют большие размеры. Поэтому состояние взвешенного рыбного слоя несколько отличается от классических представлений.

Проведенные ранее исследования процесса охлаждения рыбы в воде во взвешенном слое дают следующее обобщенное уравнение, характеризующее гидродинамику слоя [1].

$$Eu = 0,73Re^{-2}Ar (H/d) \quad \begin{array}{l} 0,55 \cdot 10^5 < Ar < 12,16 \\ 10^5 130 < Re < 700 \\ 2 < (H/d) < 10 \end{array} \quad (1)$$

где Eu – критерий Эйлера;

Re – критерий Рейнольдса;

Ar – критерий Архимеда;

H – высота рыбного слоя;

d – эквивалентный диаметр частиц (рыбы).

Предлагаемый в данной работе способ охлаждения рыбы предполагает в качестве охлаждающей среды использовать водоледяную смесь. Для уточнения расчетных уравнений данного способа охлаждения рыбы необходимы дополнительные исследования.

Используя метод анализа размерностей, было получено следующее обобщенное уравнение, описывающее гидродинамику процесса охлаждения

$$Eu = CRe^n Ar^m (H/d)^l (M_l/M_g)^d, \quad (2)$$

где M_l – масса льда;

M_g – масса воды.

При получении уравнений были приняты следующие допущения: слой рыбы практически несжимаемый, а частицы (рыба) имеют одинаковые размеры.

Метод исследования – физическое моделирование процесса с использованием теории подобия. На основании результатов экспериментов были построены частные графические зависимости, показывающие влияние каждого первичного фактора на величину Eu . Математическая обработка графиков методом выравнивания позволила получить частные эмпирические зависимости, отражающие влияния отдельных факторов. Из частных эмпирических

зависимостей, получена общая эмпирическая зависимость, описывающая гидродинамику процесса

$$Eu = 0,81 Re^{-2} Ar(H/d)(M_l/M_g)^{0,2} \quad \begin{array}{l} 0,55 \cdot 10^5 < Ar < 12 \cdot 10^5 \\ 130 < Re < 700 \\ 1 < (M_l/M_g) < 2 \end{array} \quad (3)$$

Экспериментальные исследования гидродинамики слоя показали, что взвешенный рыбный слой характеризуется равномерностью распределения рыбы по объему слоя, порозность слоя зависит от соотношения количества воды и рыбы, которое в производственных условиях поддерживается равным 1 или 2. Для этого случая порозность меняется от 0,3 до 0,55. Анализируя опытные данные можно констатировать, что наилучшие показатели достигаются при значении порозности $\varepsilon = 0,52$.

Математическая обработка результатов ранее проведенных экспериментов позволила получить следующую эмпирическую зависимость для порозности слоя $\varepsilon = 0,52$:

$$Re = 0,25 Ar^{0,5}, \quad 0,55 \cdot 10^5 < Ar < 12,16 \cdot 10^5. \quad (4)$$

Используя уравнение (4) можно определить скорость потока и по формуле (3) рассчитать гидравлическое сопротивление слоя в бункере. Что необходимо для подбора циркуляционного насоса для системы охлаждения.

На основе экспериментальных исследований гидродинамики слоя был определен оптимальный гидродинамический режим и проведены исследования теплообмена при охлаждении рыбы. На основании этих исследований можно сделать вывод, что изменение порозности взвешенного слоя в зависимости от скорости потока для заданных условий не значительно. Поэтому в данном случае влиянием порозности на теплообмен при охлаждении можно пренебречь, приняв ее как константу.

Проведенные ранее исследования процесса охлаждения рыбы в воде во взвешенном слое дают следующее обобщенное уравнение [2]:

$$Nu = 0,483 Re^{0,66} \varepsilon^{-0,33} \quad 300 < Re < 700, 0,35 < \varepsilon < 0,55. \quad (5)$$

В предлагаемом способе охлаждения используется водоледяная смесь. Поэтому для уточнения расчетных уравнений, описывающих теплообмен при охлаждении рыбы, необходимы дополнительные исследования.

Для определения общего вида критериального уравнения, описывающего теплообмен при охлаждении рыбы во взвешенном слое, использовался

метод анализа размерностей. В результате получено следующее обобщенное уравнение:

$$Nu = CRe^n Pr^d (M_l/M_g)^m, \quad (6)$$

где Nu – критерий Нуссельта;

Pr – критерий Прандтля.

Для данного случая критерий Прандтля в заданном интервале изменения температур меняется незначительно, поэтому его изменением можно пренебречь и исключить из уравнения подобия. Т. е. имеем

$$Nu = CRe^n (M_l/M_g)^m. \quad (7)$$

После обработки результатов экспериментов были построены частные графические зависимости, показывающие влияние каждого первичного фактора на величину Nu для взвешенного рыбного слоя. Математическая обработка графиков методом выравнивания позволила получить частные эмпирические зависимости для взвешенного слоя, отражающие влияния отдельных факторов, из которых определено обобщенное уравнение теплообмена при охлаждении рыбы во взвешенном слое с использованием водоледяной смеси.

$$Nu = 0,678Re^{0,66} (M_l/M_g)^{0,25} \quad 300 < Re < 700, 1 < (M_l/M_g) < 2. \quad (8)$$

В уравнении в качестве определяющего размера принят эквивалентный диаметр моделей (рыбы), в качестве определяющей температуры – средняя температура рыбы в процессе охлаждения.

Библиографический список

1. Артюхова, С. А. и др. Технология продуктов из гидробионтов. – М. : Колос, 2001. – 496 с.
2. Глазунов, Е. А. Разработка методов интенсификации и конструктивного совершенствования рыбоохладителей. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. – Калининград, 1995.
3. Технология рыбы и рыбных продуктов : учебник для вузов / В. В. Баранов, И. Э. Бражная, В. А. Гроховский [и др.] ; Под ред. А. М. Ершова. – СПб. : ГИОРД, 2006. – 944 с.
4. Родин, Е. М. Справочник по холодильной обработке рыбы. – М. : Пищевая промышленность, 1977.
5. Семенов, Б. Н. и др. Современные технологии холодильной обработки рыбы // Материалы научно-практической конференции "Техника и технологии пищевых производств на рубеже XXI века". – Калининградский ГТУ, 2002.

ХИМИЯ

Оценка содержания консервантов в слабосоленом филе рыб семейства лососевых (*Salmonidae*) промышленной выработки

Васипов В. В., Выговтов А. А. (г. Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский Политехнический университет Петра Великого, e-mail: vl.vasipov@gmail.com)

Аннотация. В статье приведены данные по оценке содержания консервантов методом высокоэффективно жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) в мало- и слабосоленой рыбной продукции из рыб семейства лососевых (*Salmonidae*) промышленной выработки, реализуемой в розничной торговой сети г. Санкт-Петербурга. Установлено что в 9 из 10 образцов содержание консервантов превышено минимум в 1,5 раза.

Abstract. The article presents data on the assessment of the preservatives HPLC content in the salted fish industrial products (*Salmonidae* family), sold in the St. Petersburg retail trade network. It is established that in 9 out of 10 samples exceeded preservatives content at least 1.5 times.

Ключевые слова: лосось, форель, сёмга, консервант, бензойная кислота, сорбиновая кислота, хроматография, технический регламент.

Key words: salmon, trout, pink salmon, benzoic acid, sorbic acid, chromatography.

Деликатесная продукция из рыб семейства лососевых пользуется у отечественных потребителей повышенным спросом. К основным перерабатываемым видам лососевых рыб относят форель атлантическую (*Oncorhynchus mykiss*), лосось атлантический (*Salmo salar*) и форель карельскую (*Salmo trutta morpha farso*). Данные виды рыб выращиваются в марикультурах Чили, Фарерских островов и России (Карелия). Также в переработку поступают их дикие сородичи из рода дальневосточных лососей: кета (*Oncorhynchus keta*), кижуч (*Oncorhynchus kisutch*), нерка (*Oncorhynchus nerka*), горбуша (*Oncorhynchus gorbuscha*) [1, 2].

Основным способом переработки лососевых рыб на деликатесную продукцию является посол. Сущность посола основана на физико-химических и биохимических процессах в условиях консервирующего действия хлористого натрия на микроорганизмы. Физико-химические процессы посола основаны на явлениях диффузии и осмоса [1, 2, 3].

Консервирующее действие хлористого натрия состоит в следующем: при посоле происходит плазмолиз клеток микроорганизмов, вследствие чего нарушается нормальный обмен клеток микроорганизмов с окружающей средой, происходит ингибирование роста и в дальнейшем гибель клетки. Также снижается активность воды, ухудшая тем самым условия существования микроорганизмов. Кроме того, ионы хлора блокируют пептидные связи белковой

молекулы, делая их менее доступными для протеолитических ферментов микрофлоры. Одновременно хлористый натрий вызывает частичную денатурацию белков, которая особенно проявляется при крепком посоле. Соль не обладает бактерицидным действием, но имеет бактериостатические свойства [3, 4, 5].

Ассортимент продукции, вырабатываемой в производственных условиях из лососевых рыб и реализуемый в розничной торговой сети, представлен, в основном, слабосоленой рыбой фасованной в виде филе-пласта, филе-куска, филе-ломтиков (форель, лосось, кета, кижуч) и целой рыбы (горбуша).

Слабосоленая деликатесная продукция из лососевых рыб отличается высокой пищевой ценностью, поскольку мышечные белки и липиды в рыбе слабой соли сохраняют состояние, близкое к нативному [1].

В настоящее время в мировой практике производства соленой рыбной продукции отмечается тенденция к увеличению выпуска малосоленой рыбы [2].

Производство малосоленой деликатесной продукции из рыб семейства лососевых связано с трудностями по сохранению ее качества. При содержании соли в рыбе в пределах 3–5 % хранение сопровождается обесцвечиванием мышечной ткани, ухудшением консистенции, микробиологической и окислительной порчей готовых продуктов. Массовая доля хлорида натрия в малосоленной рыбе уже не играет роль консерванта, и рыба не может долго храниться; для предотвращения порчи слабо- и малосоленой продукции в промышленности применяются консерванты и вакуумная упаковка готовой продукции [1, 2].

В рыбной промышленности традиционными консервантами являются: E200 – сорбиновая кислота ($C_6H_8O_2$) и её соли (E201 – сорбат натрия $C_6H_7NaO_2$, E202 – сорбат калия $C_6H_7KO_2$, E203 – сорбат кальция $Ca(C_5H_7COO)_2$); E210 – бензойная кислота (C_6H_5COOH) и её соли (E211 – бензоат натрия $C_7H_5NaO_2$, E212 – бензоат калия $C_7H_5KO_2$ и E213 – бензоат кальция $Ca(C_6H_5COO)_2$).

Антибактериальная активность бензойной кислоты и её солей напрямую связана с рН, причем большая активность проявляется при низких значениях рН. Бензойная кислота проявляет антимикробное действие, которое связывают с влиянием на ферментную систему микроорганизмов. У бактерий и дрожжей бензойная кислота угнетает ферменты, управляющие метаболизмом уксусной кислоты и окислительным фосфорилированием. Также бензойная кислота включается на разных этапах в цикл Кребса; она воздействует на дегидрогеназы α -кетоглutarовой и янтарной кислот. Наряду с инактивацией ферментов, бензойная кислота действует и на клеточные мембраны. Действие бензойной кислоты направлено главным образом против дрожжей (спорогенные, аспорогенные, *Hansenula subpelliculosa*, *Pichia pastiri*, Can-

didia krusei и др.) и плесневых грибов (*Rhizopus nigricans*, *Mucor racemosus*, *Penicillium spec.*, *Aspergillus spec.* и др.). Бактерии (*Pseudomonas spec.*, *Micrococcus spec.*, *Escherichia coli*, *Bacillus cereus* и др.) угнетаются только частично. Против молочнокислых бактерий и клостридий бензойная кислота малоэффективна. Присутствие белков в пищевых системах ослабляет активность бензойной кислоты [4, 5, 6].

В опытах *in vivo*, показано что ежедневный прием в течении 17 месяцев мышами (в течении 18 месяцев крысами) 40 мг бензойной кислоты на 1 кг массы тела вызывает замедление развития. В опыте на 40 крысах корм с добавкой 5 % бензоата натрия оказался токсичным. За 2 недели все крысы погибли. Корм с добавкой 1 % бензоата натрия не оказал на крыс токсичного эффекта и не сказался на продолжительности жизни, развитии, размножении, гистологии внутренних органов, хотя по результатам других исследований, крысы которым давали корм с 1,5 % добавкой бензойной кислоты, отставали в развитии от контрольной группы. Также некоторыми исследователями отмечается возможный тератогенный эффект бензойной кислоты. Бензойная кислота обладает значительным сенсibiliзирующим эффектом. Как при оральном введении, так и при нанесении на кожу бензойная кислота может вызывать реакции непереносимости (крапивница, астма, анафилактический шок). Бензойная кислота преимущественно выводится через почки с мочой в виде гиппуровой кислоты или в виде комплекса с глюкуроновой кислотой [4, 6].

Сорбиновая кислота угнетает в клетках микроорганизмов различные ферменты, особенно ферменты углеводного обмена – енолазу и лактатдегидрогеназу. Включается в цикл Кребса и подавляет малатдегидрогеназу, изоцитратдегидрогеназу, α -кетоглутаратдегидрагиназу, сукцинатдегидрогеназу, фумаразу и аспартазу. Инактивирует ферменты, ковалентно связывая сульфгидрильные группы. Влияет на каталазу и пероксидазу. Оказывает разрушающее действие на клеточные мембраны микроорганизмов [4, 5, 6].

Действие сорбиновой кислоты направлено главным образом на подавление развития дрожжей и плесневых грибов, в том числе афлатотоксинообразующих. Из бактерий сильно угнетаются каталазоположительные, строгие аэробы. Установлено, что сорбиновая кислота подавляет рост и развитие клостридий [4, 5, 6].

В опытах *in vitro* и *in vivo* не было получено данных, свидетельствующих о мутагенном, тератогенном, канцерогенном действии сорбиновой кислоты и её солей на организм животных [4, 6].

В организме человека и животных сорбиновая кислота метаболизируется (подвергаясь β -окислению) до уксусной кислоты, углекислого газа и воды [4, 6].

ТР ТС 029/2012 "Требования безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств" устанавливает максимально допустимые уровни содержания бензойной кислоты и её солей, сорбиновой кислоты и её солей, а также комбинации сорбиновой кислоты и бензойной кислоты и/или их солей в солёной рыбе на уровне 200 мг/кг [7].

Максимально допустимый уровень – гигиенический норматив, устанавливающий максимально допустимое количество пищевой добавки в пищевой продукции, гарантирующее безопасность ее для человека [7].

Целью данной работы явилось определение и оценка содержания консервантов методом ВЭЖХ в слабосолёной рыбной продукции, изготовленной из рыб семейства Salmonidae промышленной выработки, реализуемой в розничной торговой сети г. Санкт-Петербурга.

В качестве объектов исследования были отобраны следующие образцы слабосолёной и малосолёной рыбной продукции промышленной выработки изготовленной из рыб семейства лососевых (Salmonidae) закупленные в розничной торговой сети г. Санкт-Петербурга:

Образец № 1 Кижуч слабосоленый, филе-ломтики, вакуумная упаковка, состав: кижуч, соль, консервант Е 202, Е 211;

Образец № 2 Кижуч слабосоленый, филе-ломтики, вакуумная упаковка, состав: кижуч, соль, консервант Е 202, Е 211;

Образец №3 Кета слабосоленая, филе-ломтики, вакуумная упаковка, состав: кета, соль, консервант Е 211;

Образец № 4 Форель слабосоленая филе-кусочек с кожей, вакуумная упаковка, состав: форель, соль морская, экстракт розмарина;

Образец № 5 Форель малосоленая, филе-кусочек с кожей, вакуумная упаковка, состав: форель, соль, сахар, консерванты Е 202, Е 211;

Образец № 6 Форель малосоленая филе-ломтики, вакуумная упаковка, состав: форель, соль, консерванты Е 202, Е 211;

Образец № 7 Сёмга слабосоленая, филе-кусочек с кожей, вакуумная упаковка, состав: сёмга, соль, консервант Е 202, Е 211;

Образец № 8 Форель слабосоленая, филе-кусочек с кожей, вакуумная упаковка, состав: форель, соль, консерванты Е 202, Е 211;

Образец № 9 Сёмга слабосолёная, филе-кусочек с кожей, вакуумная упаковка, состав: сёмга, соль, консерванты Е 202, Е 211;

Образец № 10 Сёмга слабосолёная, филе-ломтики, вакуумная упаковка, состав: сёмга, соль, консерванты.

Все исследуемые образцы были изготовлены по техническим условиям.

Отбор проб для исследования производили в соответствии с ГОСТ 7631-85 "Рыба, морские млекопитающие, морские беспозвоночные и продукты их переработки. Правила приемки, органолептические методы оценки качества, методы отбора проб для лабораторных испытаний".

Содержание бензойной, сорбиновой кислот и их солей определяли по методике М 04-58-2009 "Продовольственное сырье и пищевые продукты, БАД. Методика измерений массовой доли сорбиновой и бензойной кислот и их солей методом ВЭЖХ с фотометрическим детектированием". Метод основан на извлечении консервантов из пробы водой и их количественном определении в экстракте в форме сорбиновой и бензойной кислот методом обращенно-фазовой ВЭЖХ с использованием жидкостного хроматографа "Люмахром" со спектрофотометрическим детектором при длине волны 254 нм.

В таблице 1 представлены результаты исследования содержания консервантов методом ВЭЖХ в исследуемых образцах рыбной продукции.

Таблица 1 – Результаты определения содержания консервантов в исследуемых образцах мало- и слабосоленой рыбной продукции

№ п/п	Наименование образца	Максимально допустимый уровень, мг/кг	Содержание бензоата натрия, мг/кг	Содержание сорбата калия, мг/кг	Σ бензоата натрия и сорбата калия, мг/кг
1	Кижуч слабосоленый	200	496	не обнаружено	496
2	Кижуч слабосоленый		986	не обнаружено	986
3	Кета слабосоленая		189	192	381,5
4	Форель слабосоленая		не обнаружено	не обнаружено	не обнаружено
5	Форель малосоленая		1649	не обнаружено	1649
6	Форель малосоленая		305	не обнаружено	305
7	Сёмга слабосоленая		979	не обнаружено	979
8	Форель слабосоленая		561	не обнаружено	561
9	Сёмга слабосоленая		979	не обнаружено	979
10	Сёмга слабосоленая		1021	не обнаружено	1021

Из приведенных в таблице данных видно, что консерванты обнаружены в 9 образцах из 10 слабосоленой рыбной продукции. В образце № 4 (форель слабосоленая) консервантов обнаружено не было, что согласуется с данными которые указал производитель на маркировке.

В 8 образцах слабосоленой и малосоленной рыбной продукции производители в составе указали два консерванта бензоат натрия (E211) и сорбат калия (E202), в ходе нашей работы был обнаружен только один консервант бензоат натрия (E211).

В образце № 3 (кета слабосоленая) был обнаружен сорбат калия (E202), хотя производитель на маркировке заявил только об одном консерванте E211 (бензоат натрия), что является нарушением ТР ТС 022/2011 "Пищевая продукция в части её маркировки".

В 9 образцах образцы слабосоленой рыбной продукции промышленной выработки изготовленной из рыб семейства Salmonidae максимально допустимый уровень консервантов превышен минимум в 1,5 раза (образец № 6 форель малосоленая) и максимум в 8,2 раза, что является нарушением ТР ТС 029/2012 "Требования безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств".

Библиографический список

1. Гребенюк, А. А. Разработка технология двухступенчатого посола лососевых рыб из аквакультуры : автореф. дис. ... канд. тех. наук. – Санкт-Петербург, 2013. – 17 с.
2. Благоданова, М. В. Разработка технологии низкотемпературного посола тихоокеанских лососей : автореф. дис. ... канд. тех. наук. – Петропавловск-Камчатский, 2006. – 25 с.
3. Родина, Т. Г. Товароведение и экспертиза рыбных товаров и морепродуктов. – М. : Академия, 2007. – 407 с.
4. Люк, Э., Ягер М. Консерванты в пищевой промышленности. Свойства и применение : пер. с нем. Л. А. Сарафановой. – СПб. : ГИОРД, 2003. 256 с.
5. Джей, М. Д., Лёссер Дж. М., Гольден А. Д. Современная пищевая микробиология : пер. с англ. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. – 886 с.
6. Дамодаран, Ш., Паркин К. Л., Феннем О. Р. Химия пищевых продуктов : пер. с англ. – СПб. : Профессия, 2012. – 1040 с.
7. ТР ТС 029/2012 "Требования безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств" [Электронный ресурс]. URL: <http://www.eurasiancommission.org/> (дата обращения: 24.03.2016).

Синтез смешанновалентных соединений цветных металлов на основе соли Шевреля

Чалая Е. А., Васёха М. В. (г. Мурманск, ФБГОУ ВПО "Мурманский государственный технический университет", кафедра химии, e-mail: *Vasyoha@rambler.ru, zheninja@mail.ru*)

Аннотация. Из водных растворов выделены двойные сульфиты меди(I)-меди(II), меди(I)-железа(II), меди(I)-никеля(II), меди(I)-кобальта(II). Уточнены диаграммы Пурбе систем $\text{Cu-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Ni-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Co-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, определены области устойчивости сульфитных фаз. Построены диаграммы состояния двойных сульфитов. Проведено спектрофотометрическое изучение растворов при различных соотношениях металлов, выполнен рентгенофазовый, ИК-, дисперсионный и термический, термогравиметрический анализ выделенных двойных сульфитов. Сняты ЭПР-спектры.

Ключевые слова: соль Шевреля, двойные сульфиты, смешанновалентные соединения, изоморфные серии.

Key words: Chevreul's salt, double sulfites, mixed valence systems, isomorphic series.

Соль Шевреля и ее аналоги – двойные сульфиты – представляют собой теоретический и практический интерес. Двойной сульфит меди (I, II) широко используется при приготовлении электролитов меднения, для получения медного купороса окислением и основной углекислой меди, в гидрометаллургических процессах в качестве восстановителя.

Перспективно использование смешанновалентных сульфитов состава $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{MSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в качестве материалов для производства ИК-детекторов ввиду их низкой стоимости и доступности исходного сырья [1]. Аналоги соли Шевреля также могут быть интересны и как прекурсоры для получения двойных оксидов и соединений со структурой делафоссита состава CuMeO_2 [2]. В ходе ранее проведенных опытов были обнаружены некоторые сложности при синтезе подобных соединений с применением различных методик, которые, прежде всего, связаны с тенденцией смешанных оксидов диссоциировать при низких температурах до реакции или до того, как твёрдофазная диффузия станет достаточно быстрой, чтобы позволить образоваться высокоупорядоченным кристаллическим оксидам [3]. В нашей работе ведется поиск пути получения данных соединений из смешанновалентных сульфитов, что могло бы стать менее дорогостоящим методом, не требующим сложного оборудования для проведения синтеза.

Целью работы является получение новых смешанновалентных соединений и изучение их свойств.

В ходе работы из водного раствора, насыщенного диоксидом серы, выделены двойные сульфиты: $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3$, $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{FeSO}_3$, $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{NiSO}_3$, $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CoSO}_3$, два последних – впервые. Сняты рентгенограммы полученных нами образцов и сравнены с рентгенограммой соли Шевреля, зафиксированной в картотеке международной базы дифракционных данных ICDD, а также с рентгенограммами соли Шевреля и смешанновалентных сульфитов меди(I)-железа(II) и меди(I)-марганца(II), оцифрованных ранее. Обнаруживается соответствие основных пиков интенсивностей солей с некоторыми смещениями межплоскостных расстояний, что доказывает замещение двухвалентной меди в кристаллической решётке соли Шевреля на двухвалентные ионы цветных металлов.

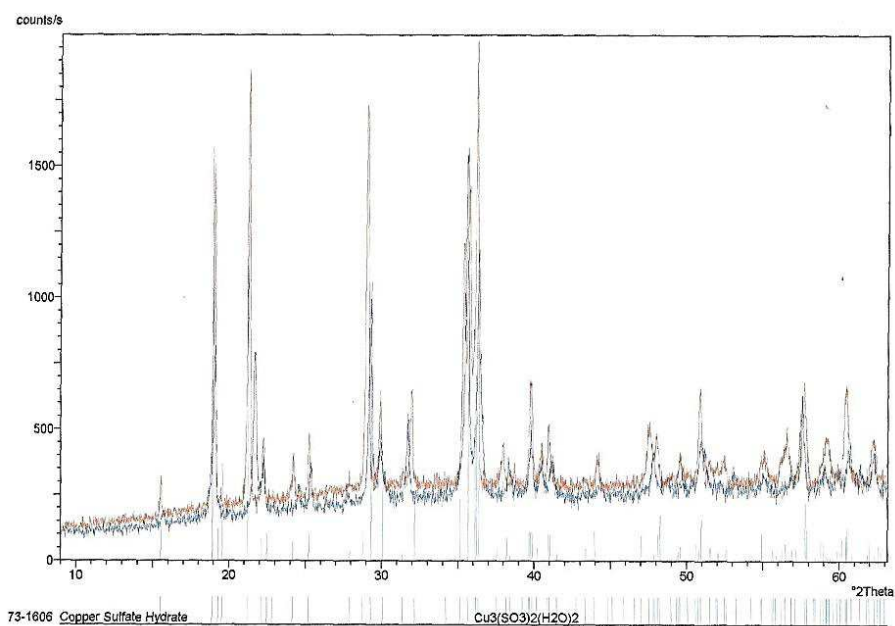


Рисунок 1 – Рентгенограмма сульфита меди(I)-никеля(II) (красная), наложена на рентгенограмму соли Шевреля (синяя), номер 73-1606 PDF

Проведено спектрофотометрическое изучение растворов, образующихся в ходе синтеза, при различных соотношениях металлов. На примере двойного сульфита меди(I)-никеля(II) показано отсутствие промежуточных комплексных соединений в насыщенном растворе в процессе синтеза.

Для систем $\text{Cu} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Co} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ уточнены диаграммы Пурбе. Построены диаграммы состояния двойных сульфитов меди(I)-меди(II), меди(I)-никеля(II) и меди(I)-кобальта(II).

Из рисунков 2а, 2б видно, что области VI – это области устойчивости двойных сульфитов. Следует отметить, что стабильны данные двойные соли в достаточно узком диапазоне потенциалов ($\approx 0,60-0,65$ В) в кислых средах ($\text{pH} < 0,5$).

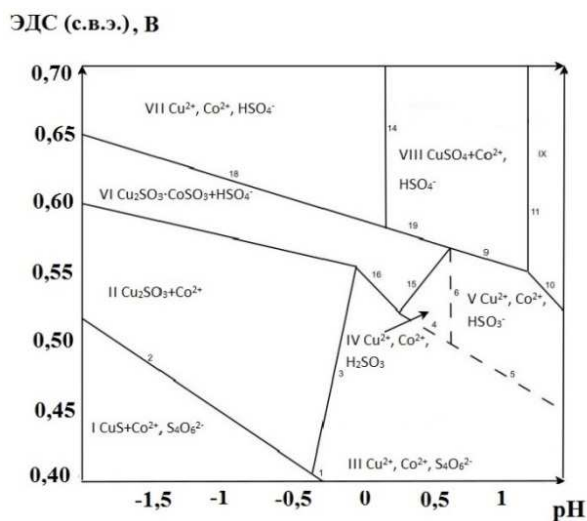
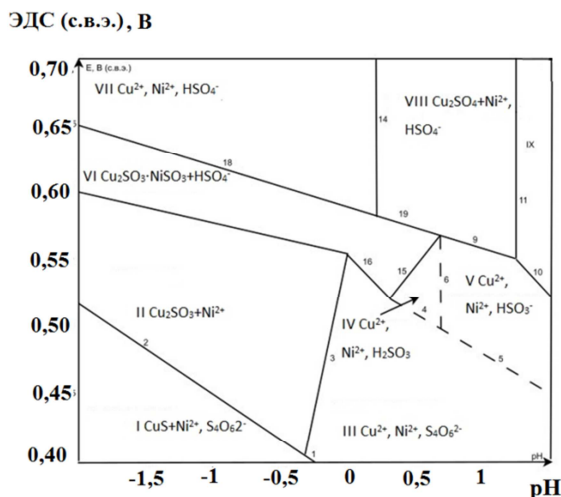


Рисунок 2 – Диаграммы состояния двойных сульфитов а) меди(I) – никеля(II);
 б) меди(I) – кобальта(II) (при 25 °С, P = 1 бар (воздух), $a_i = 1$ моль/дм³)

Предложена термодинамическая модель определения условий синтеза двойных сульфитов – аналогов соли Шевреля, учитывающая основные химические и электрохимические равновесия в исследуемых системах и позволяющая выделить области термодинамической устойчивости сульфитных фаз. Заложена основа термодинамического прогнозирования синтеза двойных

сульфитов состава $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{MSO}_3$. Экспериментально подтверждена адекватность разработанной модели [4].

Выполнен ИК-анализ синтезированных образцов (рис. 3, 4). На спектрах проявляются схожие полосы поглощения в интервалах, характеризующих валентные, деформационные и либрационные колебания сульфит-иона. Отличия в спектрах наблюдается в областях где поглощают связи Me-O-S .

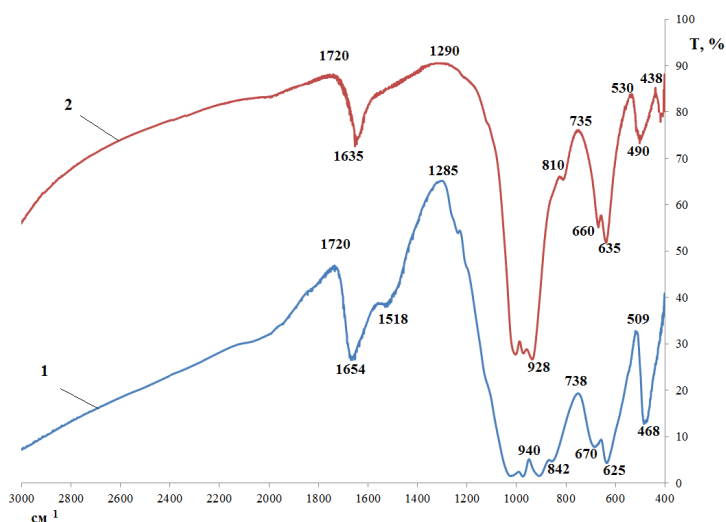


Рисунок 3 – ИК-спектры двойных сульфитов:
1 – спектр соли Шевреля; 2 – спектр $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{NiSO}_3$

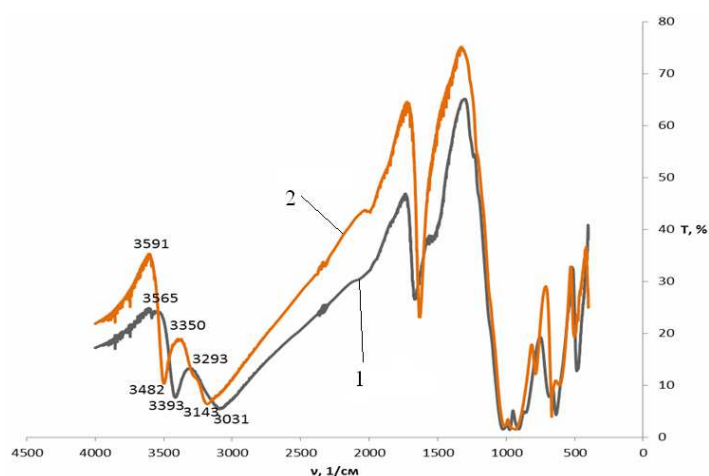


Рисунок 4 – ИК-спектры двойных сульфитов:
1 – спектр соли Шевреля; 2 – спектр $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CoSO}_3$

Дисперсионный анализ выделенных двойных сульфитов показал, что преобладающей является фракция с диаметром 15–25 мкм.

Для $\text{CoSO}_3 \cdot \text{Cu}_2\text{SO}_3$ в сопоставлении с солью Шевреля сняты ЭПР-спектры. Показано, что замещение атома меди(II) на кобальт приводит к более яркому проявлению парамагнитных свойств по сравнению с солью Шевреля.

Термический анализ был проведен в окислительной атмосфере. Он позволил понять, что разложение двойных сульфитов цветных металлов протекает стадийно. При температурах порядка 200 °С происходит потеря SO₂. Далее, при 400 °С, одновалентная медь окисляется в двухвалентную. При температурах свыше 700 °С осадок представляет собой оксиды двухвалентных металлов.

Проведено терморентгенографическое исследование соли Шевреля и её аналогов – смешанновалентных сульфитов меди(I)-никеля(II), меди(I)-кобальта(II) и меди(I)-железа(II) в окислительной атмосфере. Выяснено, что в окислительной атмосфере смешанновалентных оксидов со структурой делафоссита не образуется, однако, результаты этого анализа согласуются с результатами термогравиметрии. Есть основания полагать, что образование ожидаемых соединений произойдет при разложении в атмосфере, не содержащей окислителей.

Библиографический список

1. Luciana, A. Silva, Marcos A. de Araujo, Jailson B. de Andrade, Kelly A. Silva, Denis G. F. David, Antonio Ferreira da Silva, Iuri Pepe, *Chemical physics letters* 442 (2007). – 84–88.
2. Luciana A. da Silva, Jailson B. de Andrade *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 15, No. 2, 170–177, 2004.
3. R. D. Shannon, D. B. Rogers, C. T. Prewitt *Chemistry of Noble Metal Oxides. I. Syntheses and Properties of ABO₂ Delafossite Compounds // Inorganic Chemistry*, Vol. 10, No. 4, 1971.
4. Чалая, Е. А., Тюрин А. Г., Васёха М. В., Бирюков А. И. Синтез и свойства двойного сульфита меди (I)-никеля(II).

Молекулярная рефракция некоторых химических связей

Гладченко Д. В., Путинцев Н. М. (г. Мурманск, ФБГОУ ВПО "Мурманский государственный технический университет", кафедра химии, e-mail: putintsevnm@mstu.edu.ru, gladchenkodmitriy@gmail.com)

Аннотация. Разработан метод расчета молекулярной рефракции ряда химических связей, основанный на оригинальном уравнении теории поляризации вещества.

Ключевые слова: молекулярная рефракция вещества, метод аддитивности, показатель преломления, поляризуемость молекулы, формула Лорентц-Лоренца.

Рефрактометрический метод исследования характеристик вещества в настоящее время в основном базируется на формуле Лорентц-Лоренца

$$R_M = \frac{(n_v^2 - 1)}{(n_v^2 + 2)} \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3\varepsilon_0} \alpha_{эл}, \quad (1)$$

где R_M – молекулярная рефракция исследуемого вещества, n_v – абсолютный показатель преломления вещества на частоте ν , $\alpha_{эл}$ – среднее значение электронной поляризуемости молекулы данного вещества, ρ – плотность вещества, N_A – число Авогадро ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹), M – молярная масса, $\varepsilon_0 = 8,95419 \cdot 10^{-12}$ Ф/м. Таким образом, видим, что молекулярная рефракция вещества прямо пропорциональна электронной поляризуемости молекулы.

Формула Лорентц-Лоренца представляет собой первое приближение, так как электрическое поле Лорентца

$$F_L = \frac{n_v^2 + 2}{3} E,$$

используемое при получении выражения (1), приближенно выполняется только для разреженных газов. По этой причине в настоящее время существует ряд ее модификаций [1–3], которые включают в себя вириальные диэлектрические коэффициенты. Модифицированные формулы Лорентц-Лоренца уменьшают погрешность расчета показателей преломления вещества, но не дают точных определений величины электронной поляризуемости молекулы.

В качестве исторической справки следует отметить, что для удельной рефракции вещества ($r = R_M/M$) было предложено множество различных выра-

жений, в том числе и функция Ньютона – Лапласа (предложена Ньютоном, математически обоснована Лапласом)

$$r = \frac{(n_v^2 - 1)}{\rho}.$$

Выражение Ньютона – Лапласа для удельной рефракции было вытеснено из употребления из-за того, что удельная рефракция Ньютона – Лапласа не является константой при фазовых переходах и при изменении температуры вещества. Однако повышение точности измерений показателя преломления и плотности вещества показало, что удельная или молекулярная рефракция Лорентц – Лоренца также не является константой. Это обусловлено тем, что электронная поляризуемость молекулы зависит от напряженности электрического поля, которая, в свою очередь, зависит от агрегатного состояния вещества, температуры и давления.

В работах по теории поляризации молекулярных систем [4] показано, что молекулярная рефракция вещества должна определяться из выражения

$$R_M = (n_2^2 - 1) \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{\epsilon_0} \alpha_{эл}, \quad (2)$$

что соответствует функции Ньютона – Лапласа, а не Лорентц – Лоренца.

Анализ значений электронной поляризуемости молекулы изопропилового спирта $\alpha_{эл}$, проведенный в работе [5], показал, что значение электронной поляризуемости молекулы спирта при 20 °С, рассчитанное из формулы (2) равно, существенно больше ($\alpha_{эл}^{20} = 1007.943 \cdot 10^{-42}$ Кл м²/В), чем соответствующее значение $\alpha_{эл}^{20}$ ($\alpha_{эл}^{20} = 729,2321 \cdot 10^{-42}$ Кл м²/В), найденные из соотношения (1). Естественно, что отличаются не только значения электронных поляризуемостей молекул, но и значения молекулярных рефракций R_M , определяемых из формул (1) и (2).

Рефрактометрия в основном используется как дополнительное исследование к спектроскопическим методам определения структуры молекул и их структурных формул [6]. При этом предполагается, что молекулярная рефракция может быть представлена в виде суммы молекулярных рефракций химических связей $R_{Mi}(X - Y)$ или в виде суммы молекулярных рефракций атомов, образующих молекулу. При этом вклады в молекулярную рефракцию вещества определены из формулы (1) и табулированы [7].

В настоящей работе разрабатывается рефрактометрический метод аддитивности, базирующийся на определении химических связей, а значения молекулярной рефракции R_M определяются для желтой линии натрия (589 нм) из соотношения (2). При этом расчет значений R_M ведется при постоянной для всех молекул температуре (20 °С) и учитывается гибридизация атомов, образующих молекулу. Этот прием учитывает ближнее окружение (явление гибридизации) и энергетическое состояние молекул [4, 6], что, в конечном итоге, позволяет избавиться от "экзальтации".

Из формулы (2) следует, что для нахождения молекулярных реакций химических связей необходимо иметь данные о значениях абсолютного показателя преломления и молярном объеме ($V_0 = M/\rho$) и знать структурные формулы, используемых для этих целей молекул. Далее предполагается, что молекулярные рефракции химических связей остаются неизменными при переходе к другим молекулам и, что молекулярная рефракция исследуемых в данном методе веществ равна алгебраической сумме молекулярных рефракций химических связей, входящих в молекулы

$$R_M = \sum_i^n R_{M\text{ св}}(X - Y). \quad (3)$$

Естественно, что строгой аддитивностью данный метод не обладает, так как он не учитывает все "ближнее" окружение данной связи. Однако простота метода и высокая точность определения значений n_v и V_0 позволяют определять строгие значения молекулярной рефракции вещества R_M и среднее значение электронной поляризуемости молекул, а разрабатываемый нами метод аддитивности молекулярной рефракции по связям в теоретическом смысле оказывается предпочтительнее других методов аддитивности.

Для расчета значений R_M^{20} химических связей представим молекулярную рефракцию воды в виде суммы двух молекулярных химических связей в виде $x_0 = R_M^{20}(\text{O}_{\text{sp}^3} - \text{H})$. Полученное значение ($7,011 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$) заносим в табл. 1. Далее используя табулированные значения n_v и V_0 молекул H_2O , CH_4O , C_7H_{16} , 1-пентанола ($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$) находим значения $R_M^{20}(\text{C}_{\text{sp}^3} - \text{C}_{\text{sp}^3})$, $R_M^{20}(\text{C}_{\text{sp}^3} - \text{H})$ и $R_M^{20}(\text{C}_{\text{sp}^3} - \text{O}_{\text{sp}^3})$. Из данных по этилбензолу (C_8H_{10}), метилбензолу (C_9H_{12}), 1-метилнафталину ($\text{C}_{11}\text{H}_{10}$) и анизола ($\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$), определяем молекулярные рефракции связей: $R_M^{20}(\text{C}_{\text{ar}} - \text{C}_{\text{ar}})$,

$R_M^{20}(C_{ar} - H)$, $R_M^{20}(C_{ar} - C_{sp^3})$ и $R_M^{20}(C_{ar} - O_{sp^3})$. Полученные данные заносим в таблицу.

Таблица 1 – Поляризация R_M^{20} межатомных связей при 20 °С (10^{-6} м³/моль)

Связь	Обозначение	Связь	Обозначение
(O _{sp³} – H)	7,011	(C _{ar} – H)	0,250
(C _{sp³} – H)	5,420	(C _{ar} – C _{sp³})	4,399
(C _{sp³} – C _{sp³})	= 8,153	(C _{ar} – O _{sp³})	3,395
(C _{sp³} – O _{sp³})	7,694	–	–
(C _{ar} – C _{ar})	18,444	–	–

В качестве проверки определим молекулярную рефракцию 1,2-пропандиола (C₃H₈O₂) и прентаметилбензола (C₁₁H₁₆):

$$R_M^{20}(C_3H_8O_2) = 6 \cdot R_M^{20}(C_{sp^3} - H) + 2 \cdot R_M^{20}(C_{sp^3} - C_{sp^3}) + 2 \cdot R_M^{20}(C_{sp^3} - O_{sp^3}) + 2 \cdot R_M^{20}(O_{sp^3} - H) = (6 \cdot 5,420 + 2 \cdot 8,153 + 2 \cdot 7,694 + 2 \cdot 7,011) \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль} = 78,236 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль};$$

$$R_M^{20}(C_{11}H_{16}) = 6 \cdot R_M^{20}(C_{ar} - C_{ar}) + R_M^{20}(C_{ar} - H) + 5 \cdot R_M^{20}(C_{ar} - C_{sp^3}) + 15 \cdot R_M^{20}(C_{sp^3} - H) = (6 \cdot 18,444 + 0,250 + 5 \cdot 4,399 + 15 \cdot 5,420) \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль} = 214,203 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}.$$

Экспериментальные значения $R_M^{20}(C_3H_8O_2)$ и $R_M^{20}(C_{11}H_{16})$ при 20 °С равны $77,343 \cdot 10^{-6}$ (C₃H₈O₂) и $215,298 \cdot 10^{-6}$ м³/моль (C₁₁H₁₆). Относительная погрешность расчета составляет 1,15 (C₃H₈O₂) и 0,51 %, соответственно.

Очевидно, что разрабатываемый нами метод аддитивности по химическим связям позволяет с небольшой погрешностью определять значения молекулярных рефракций исследуемых веществ, и, следовательно, средние значения электронной поляризуемости молекул.

Библиографический список

1. Потапов, А. А. Поляризуемость и электронная структура вещества. Часть I. Вириальная теория деформационной поляризации / А. А. Потапов //

Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2003. – № 2. – С. 33–41.

2. Келдыш, Л. В. О диэлектрической проницаемости неполярных жидкостей / Л. В. Келдыш, А. Г. Кечек // ДАН СССР. – 1981. – Т. 259. – № 3. – С. 575–578.

3. Harvey, A. H. Revised Formulation for Refractive Index of Water and Steam as a Function of Wavelength, Temperature and Density / A. H. Harvey, J. S. Gallagher, J. M. H. Levelt Sengers // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1998. – Vol. 27. – № 4. – P. 761.

4. Путинцев, Н. М. Классическая теория поляризации молекулярных систем / Н. М. Путинцев, Д. Н. Путинцев. – М. : Физматлит, 2011. – 176 с.

5. Putintsev, N. M., Dolgopyatova N. V., Gladchenko D. V., Putintsev D. N. // J. Chem. Phys A. 2016. Vol. 90. № 2. – pp. 507–510.

6. Иоффе, Б. В. Рефрактометрические методы химии / Б. В. Иоффе. – 2-е изд. испр., перераб. и доп. – Л. : Химия, 1974. – 400 с.

7. Справочник химика: общие сведения. В 6 т. Т.1. Строение вещества. Свойства важнейших веществ. Лабораторная техника / Б. П. Никольский [и др.]. – 3-е изд., испр. – Л. : Химия, 1971. – 1070 с.

Термические свойства хондроитина сульфатов, хитина и хитозана, выделенных из морских гидробионтов

Долгопятова Н. В., Кучина Ю. А., Новиков В. Ю., Коновалова И. Н., Путинцев Н. М., Принцева М. Ю. (г. Мурманск, ФГБОУ ВПО "Мурманский государственный технический университет", кафедра химии, e-mail: dolgopyatovanv@mstu.edu.ru)

Аннотация. Приведены результаты термогравиметрического анализа хитина, хитозана из северной креветки, хондроитина сульфата, выделенного из хрящевой ткани сёмги, северного ската, полярной акулы и черноротой акулы.

Abstract. Results of thermogravimetric analysis of chitin and chitosan from northern shrimp, chondroitin-sulphate, evolved from salmon, northern slope, polar shark and blackmouse sharks cartilage are shown.

Ключевые слова: хитин, хитозан, хондроитина сульфат, термический анализ.

Key words: chitin, chitosan, chondroitin sulphate, thermogravimetric analysis.

Практическое применение производного хитина-хитозана – линейного полисахарида, состоящего из (1→4 – связанных остатков 2-амино-2-деокси-β-D-глюкопиранозы – постоянно расширяется, что объясняется его биосовместимостью, биodeградируемостью, нетоксичностью для человеческого организма и ярко выраженной антимикробной активностью. Хондроитина сульфат входит в состав многих лекарственных препаратов, применяемых при заболеваниях суставов. Хондроитина сульфат представляет собой сульфатированный гликозаминогликан с молекулярной массой 10000–100000 Да. В хондроитина сульфате дисахаридные фрагменты цепи (хондрозины) связаны β-(1-4) гликозидной связью. Дисахарид хондрозин является мономером хондроитина сульфата и состоит из остатков двух моносахаридов: D-глюкуроновой кислоты и D-галактозамина, связанных между собой β-(1-3)-гликозидной связью.

Объекты и методы

В качестве объектов исследования использовали креветочный хитин, который получали последовательным удалением белковой и минеральной части из хитинсодержащего сырья: депротенинизацией в 4 % NaOH с промывкой водой, деминерализацией в 3,6 %-ной HCl и последующей промывкой водой. Хитозан получали деацетилированием хитина в 50 % NaOH при 100 °C в течение 30 минут с последующей промывкой водой [1].

Для получения хондроитина сульфата использовали хрящевую ткань морских гидробионтов: сёмги, северного ската, полярной акулы, черноротой акулы. За основу технологии выделения хондроитина сульфата взят способ, приведенный в работе М. Takai, Н. Kono [2].

Термический анализ образцов проводили методом дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе термического анализа Diamond TG/DTA Perkin Elmer. Термограммы снимали в следующих условиях: тигель алюминиевый, атмосфера – воздух, температурный интервал 40–600 °С, скорость нагрева образцов 15 °С и 20 °С в минуту, масса навесок составляла 20–25 мг.

В этих условиях получали термогравиметрические кривые (ТГ-кривые), дифференциальные термогравиметрические кривые (ДТГ-кривые) и кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК-кривые).

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 приведены дифференциальные термогравиметрические кривые образцов хитина/хитозана с различной степенью деацетилирования.

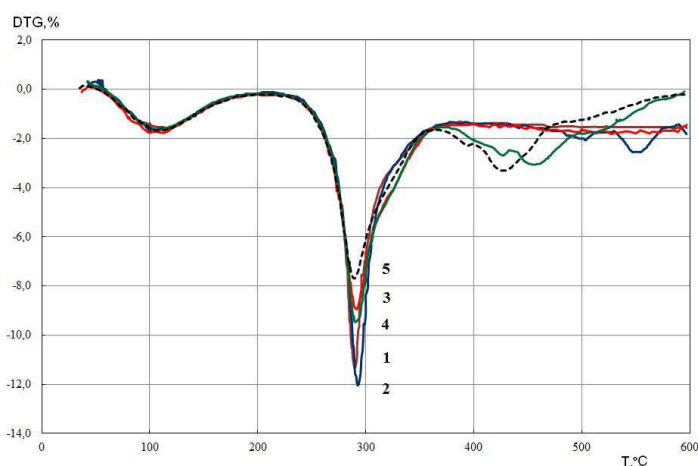


Рисунок 1 – Дифференциальные термогравиметрические кривые разложения хитина/хитозана при нагревании образцов со скоростью 15 °С/мин.

СД : 1–10 %; 2–55 %; 3–60 %; 4–66 %; 5–68 %

Известно, что на ход кривых ТГ и ДТГ влияет гетерогенный характер термического разложения, протекание различных химических реакций, разрушение водородных связей, конформационные и фазовые переходы.

При термическом разложении хитина и хитозана протекает процесс термоокислительной деструкции этих природных полисахаридов, сопровождающийся разрушением как гликозидных, так и ацетамидных связей.

Из данных, приведенных на рисунке 1, следует, что потеря массы в интервале температур 40–600 °С происходит в три этапа. На дифференциаль-

ных термогравиметрических кривых имеются две температуры, соответствующие максимальной скорости потери массы: при температуре 100–110 °С и 290–295 °С. При температуре 100–110 °С на кривых ДСК имеется эндотермический пик. Этот пик соответствует удалению из образцов адсорбционной воды. При температуре 100–110 °С для всех образцов потеря массы составляет 5–10 %, скорость потери массы составляет 1,5–2 % в минуту.

Температура, при которой скорость разложения образцов максимальна, составляет 290–295 °С.

При нагревании образцов выше 300–400 °С развивается термоокислительная деструкция, приводящая к потере массы образцов примерно до 40 %. Нагрев образцов до 600 °С приводит к дальнейшей потере массы вплоть до образования скоксованного остатка.

Для обработки результатов термического анализа был использован метод Фримена-Кэрролла [3,4].

Процесс термической деструкции хитина/хитозана можно разбить на три линейных температурных интервала: 100–240 °С; 240–300 °С и 320–600 °С. Эти температурные интервалы соответствуют стадиям потери образцом адсорбционной воды, максимальной скорости термоокислительной деструкции, стадии образования скоксованного остатка.

Расчеты показали, что стадии потери адсорбционной воды для исследованных образцов соответствует $E = 10–11$ кДж/моль, на стадии максимальной скорости термоокислительной деструкции $E = 56–65$ кДж/моль, образованию скоксованного остатка соответствует $E = 7,7–8,4$ кДж/моль.

Результаты изучения термических свойств хондроитина сульфатов, выделенных из различных гидробионтов, приведены в таблице 1 и на рисунке 2. Следует отметить, что сведения о термических характеристиках хондроитина сульфатов из морских гидробионтов практически отсутствуют в литературе.

Таблица 1 – Характеристики процесса термической деструкции хондроитина сульфатов, выделенных из морских гидробионтов

Хондроитина сульфат выделен из хрящевой ткани	Скорость деструкции V (%/мин.) при температуре T (°C)				Потеря массы образца при деструкции, %
	V = -2 T = 74	V = 11,5 T = 241	V = 2,5 T = 332	V = 16,4 T = 556	
Полярная акула					82
Черноротая акула	V = 1,9 T = 66	V = 7,4 T = 237	V = 3,1 T = 329	V = 8,5 T = 548	85

Окончание таблицы 1

Хондроитина сульфат выделен из хрящевой ткани	Скорость деструкции V (%/мин.) при температуре T (°C)				Потеря массы образца при деструкции, %
	V = 1,7 T = 68	V = -6,7 T = 235	V = -2,6 T = 327	V = 10,8 T = 523	
Семга	V = 1,7 T = 68	V = -6,7 T = 235	V = -2,6 T = 327	V = 10,8 T = 523	82
Северный скат	V = 1,2 T = 109	V = 8 T = 244	V = 5,3 T = 320	V = 2,4 T = 560	75

Из данных, приведенных в таблице 1, следует, что потеря массы в интервале температур 40–600 °С, происходит в несколько этапов. На кривых ДТГ имеются температуры, соответствующие максимальной скорости потери массы: при температуре 68–109 °С, 237–244 °С, 320–327 °С, и 523–560 °С.

Температура, при которой скорость разложения образцов хондроитина сульфатов максимальна, составляет 237–244 °С. Скорость деструкции при этой температуре составляет 8–11 %/мин. В условиях эксперимента наименьшая скорость деструкции наблюдается для образцов ХС, выделенного из хрящевой ткани семги и составляет $V(\%/мин.) = 6,7$ при $T = 235(°C)$, для образцов ХС из полярной акулы она в 1,7 раза выше.

На рисунке 2 в качестве примера приведены результаты термического анализа образца ХС, полученного из хрящевой ткани северного ската. На ДТГ-кривых образцов хондроитина сульфатов имеется небольшой пик при температуре 320–327 °С (скорость разложения 2,5–5,3 % в мин.). Пик в этой области температур отсутствует у хитина/хитозана. Наличие этого пика, по всей видимости, можно объяснить различием в структуре этих полисахаридов – элементарное звено ХС состоит из двух мономерных фрагментов – гексозамина и уроновой кислоты или галактозы.

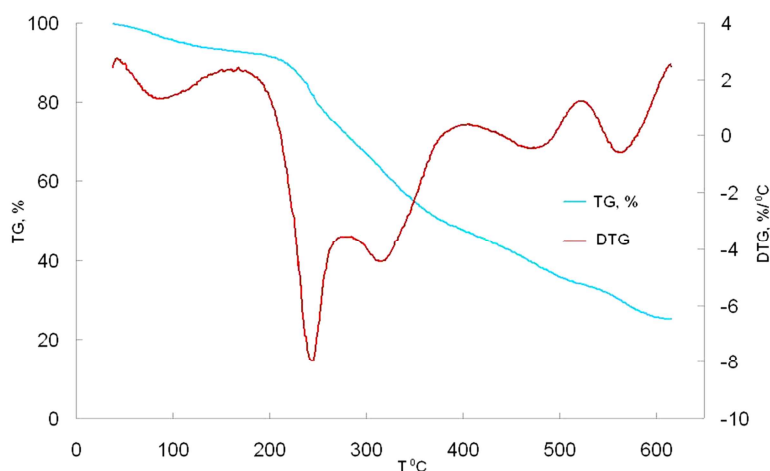


Рисунок 2 – ТГ и ДТГ – кривые хондроитина сульфата, полученного из хрящевой ткани северного ската

При нагревании образцов ХС до 523–560 °С развивается термоокислительная деструкция, приводящая к потере массы до 75–85 %. В этом температурном интервале скорость деструкции у ХС из северного ската в 4–8 раз меньше, чем у образцов из сёмги и полярной и черноротой акулы (таблица 1).

Энергия активации, рассчитанная по методу Фримена-Кэрролла [3, 4], для образца ХС из северного ската в интервале температур 180–240 °С составила $E = 93,5$ кДж/моль.

Библиографический список

1. Новиков, В. Ю. Химические основы технологии получения хитина и его производных из панциря ракообразных [Текст] : монография / В. Ю. Новиков, И. Н. Коновалова, Н. В. Долгопятова. – СПб. : ГИОРД, 2012. – 202 с. – ISBN 978-5-98879-156-0.

2. M. Takai, H. Kono. Salmon-origin chondroitin sulfate : patent US 20030162744, МПК А61К 031/737, С08В 037/00 / М. Takai, H. Kono ; applicant and patent holder M. Takai, H. Kono – № 220539; decl17.12.2002; publ. 28.08.2003.

3. Шестак, Я. Теория термического анализа / Я. Шестак. – М. : Мир, 1987. – 456 с.

4. Петрюк, И. П. Определение кинетических параметров термодеструкции полимерных материалов по данным динамической термогравиметрии, методические указания / И. П. Петрюк, А. Н. Гайдадин, С. А. Ефремова // ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – 12 с.

Свойства желатины из кожи северных рыб в зависимости от условий получения

Колотова Д. С., Кучина Ю. А., Деркач С. Р. (г. Мурманск, ФГБОУ ВПО "Мурманский государственный технический университет", кафедра химии, e-mail: danny_kolotova@mail.ru)

Аннотация. Получена желатина из кожи северных рыб. Изучено влияние условий процесса получения на свойства конечного продукта. Показано, что предварительная ферментная обработка коллагенсодержащего сырья уменьшает молекулярную массу желатины.

Abstract. The gelatin had been extracted from skin of north fish. The effect of processing conditions to the properties of final product had been studied. It is shown, that enzymatic pre-treatment of collagen-containing raw material is leads to decrease of molecular weight of gelatin.

Ключевые слова: желатина, коллаген, ферментный препарат, технология получения, физико-химические свойства, молекулярная масса, метод высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Key word: gelatin, collagen, enzyme preparation, preparation technology, the physic-chemical properties, molecular weight, method of highly effective solution chromatography.

Необходимость рационального использования отходов рыбобработки тесно связана с экономической результативностью работы предприятия и природоохранными проблемами, острота которых растет с каждым днем. Отходы рыбной промышленности, являющиеся потенциальным источником минералов, жиров и ценных белков, могут найти применение в пищевой промышленности, медицине, косметологии и др. Желатина – продукт деструкции фибриллярного белка коллагена – является одним из наиболее широко используемых биополимеров в пищевой промышленности. При разработке технологии утилизации коллагена, составляющего основу соединительной ткани гидробионтов, необходимо изучить влияние параметров процесса получения желатины на свойства конечного продукта, так как именно они и определяют его дальнейшее использование [1, 2, 3].

В работе исследованы физико-химические и органолептические свойства желатины, полученной из кожи трески. Изучено влияние вида ферментного препарата и времени обработки коллагенсодержащего сырья на свойства желатины.

Основными стадиями получения желатины являются: измельчение сырья, предварительная обработка коллагенсодержащего сырья (ферментная или

кислотная), экстракция желатины, удаление нерастворившегося сырья, сушка фильтрата [2, 3, 4].

Объекты и методы

В качестве сырья использовали кожу рыб тресковых пород Арктического региона. Ферментализ проводили под действием ферментов – гепатопанкреатина (ферментный препарат, выделенный из гепатопанкреаса камчатского краба, по технологии, разработанной в ПИПРО, г. Мурманск) и протосубтилина марки ГЗх (ферментный препарат микробного происхождения).

За основу технологии получения желатины был взят способ, предложенный в работе [4].

Исходное сырьё предварительно промывали холодной водой для удаления остатков мышечной ткани и чешуи, измельчали до размера частиц 0,5 см. Измельченное сырьё смешивали с водой в массовом соотношении сырьё : вода = 1 : 2, доводили рН раствора до значений, соответствующих оптимуму действия ферментного препарата. Ферментную обработку коллагенсодержащего сырья проводили при температуре 50 ± 1 °С и постоянном перемешивании в течении 0,5–1 часа. Количество вводимого ферментного препарата составило 0,25 % от массы сырья.

Экстракцию желатины осуществляли при значениях рН = $5,0 \pm 0,1$ (величину рН корректировали с помощью ледяной уксусной кислоты) и температуре 50 ± 1 °С в течение 1–1,5 часа.

Полученный раствор, содержащий желатину, фильтровали для удаления нерастворившегося сырья (фильтр – фильтровальная бумага "белая лента"). Фильтрацию проводили при температуре 30–35 °С. Далее фильтрат сушили при температуре не выше 55 °С.

Полученные образцы желатины были исследованы на соответствие требованиям ГОСТ 11293-89 "Желатин. Технические условия" [5].

Результаты исследования

В таблице 1 представлены условия получения желатины из кожи трески под действием различных ферментных препаратов.

Таблица 1 – Условия получения желатины

№ образца	Условия получения желатины		
	Ферментный препарат	Время ферментной обработки, ч	Время экстракции, ч
1	протосубтилин ГЗх	1	1,5
2	гепатопанкреатин	1	1,5
3	протосубтилин ГЗх	1	1
4	протосубтилин ГЗх	0,5	0,5

В таблице 2 представлены результаты сравнительной характеристики образцов рыбной желатины, полученной из кожи рыб тресковых пород. В качестве контрольного образца использовали желатину из кожи холодноводных рыб (Sigma, Канада).

Таблица 2 – Сравнительная характеристика образцов рыбной желатины [5, 6, 7]

Наименование показателя	Норма для пищевой желатины	№ образца				контроль
		1	2	3	4	
Внешний вид	Крупинки, пластинки, порошок	пластинки	порошок	порошок	пластинки	порошок
Цвет	От светло-желтого до желтого	Светло-желтый	Светло-желтый	Светло-желтый	Светло-желтый	Светло-желтый
Запах	Без постороннего запаха	Рыбный	Рыбный	Рыбный	Рыбный	Без запаха
Вкус	Пресный	Пресный	Пресный	Пресный	Пресный	Пресный
pH 1 %-го раствора желатины	От 5 до 7	5,0	5,0	5,0	5,1	4,6
Массовая доля влаги, %	не более 16	8,0	8,0	7,0	7,0	14,0
Массовая доля золы, %	не более 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0
Динамическая вязкость 10 % р-ра, мПа·с	не менее 14,4	14,4	12,6	12,0	12,8	57,7
Прозрачность 5 % раствора желатины	не менее 25	25	23	27	25	87
Средняя молекулярная масса, кДа	–	31	30	–	–	66

Кроме того, был изучен фракционный состав полученных образцов желатины методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Анализ выполняли на жидкостном хроматографе модель L-8800 фирмы "Hitachi" (Япония) с использованием колонки TSK-gel Alpha-4000. На рисунке 1 представлены хроматограммы образцов желатины, полученных при различных условиях.

Из данных, представленных в таблице 2 и на рисунке 1, видно, что по органолептическим показателям полученные образцы не уступают требованиям нормативной документации. Исследуемые образцы характеризуются незначительным уменьшением динамической вязкости и более низкими значениями молекулярной массы. Возможно, это связано с предварительной обработкой коллагенсодержащего сырья ферментным препаратом. В результате фер-

ментолиза происходит расщепление белковых молекул на низкомолекулярные пептидные фрагменты, что влияет на снижение динамической вязкости и средней молекулярной массы образцов желатины.

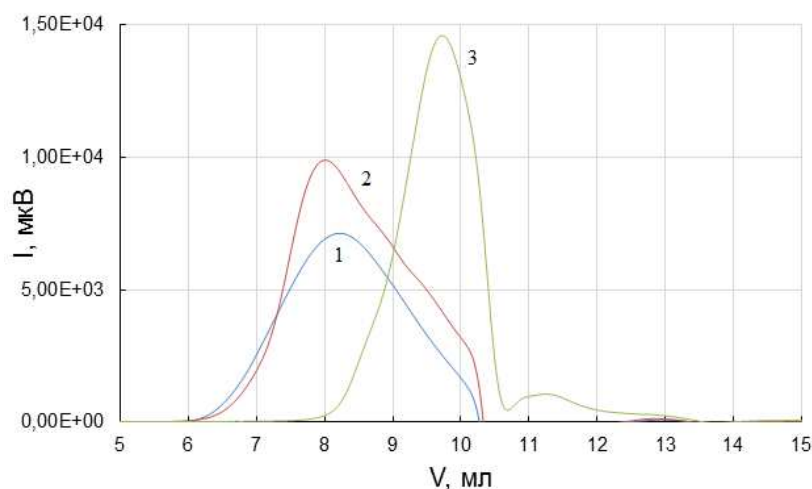


Рисунок 1 – Хроматограммы желатины: кривая 1 – контрольный образец (желатина фирмы "Sigma"); кривая 2 – желатина, полученная без ферментной обработки; кривая 3 – желатина, полученная с помощью фермента протосубтилина ГЗх (образец 3)

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 16-16-00076).

Библиографический список

1. Воробьев, В. И. Использование рыбного коллагена и продуктов его гидролиза // Изв. КГТУ. – 2008. – № 13. – С. 55–58.
2. Johnston-Banks FA, In: Harris P., editor. Food gels / London: Elsevier Applied Science Publishers. – 1990. – P. 233.
3. Schrieber, R., Gareis H. Gelatin handbook. Theory and industrial practice / Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. – 2007.
4. Способ получения желатина из коллагенсодержащего сырья : пат. 2126434 Рос. Федерация : МКИ⁶ C09H3/02, C09H1/00, A23J1/10 Матс Лилья (SE), Матс Ларссон (SE) ; патентообладатель Элько Фунд АБ (SE). – № 95122435 заявл. 31.01.94 ; опубл. 20.02.99.
5. ГОСТ 11293-89. Желатин. Технические условия. – М. : Изд-во стандартов, 1989. – 23 с.
6. Vies, A. The macromolecular chemistry of gelatin // New York- London : Academic Press. – 1964.
7. Gomez-Guillen MC, Gimenez B., Lopez-Caballero ME, Montero MP / Food Hydrocolloid. – 2011. – Т. 25. – 1813.

Совершенствование технологии получения хондроитина сульфата из хрящевой ткани северного ската

Кучина Ю. А.¹, Новиков В. Ю.², Кесарев К. А.¹, Коновалова И. Н.¹, Долгопятова Н. В.¹

¹(г. Мурманск, ФГБОУ ВПО "Мурманский государственный технический университет", кафедра химии, e-mail: uak2008@mail.ru)

²(г. Мурманск, Полярный научно-исследовательский институт морского рыбного хозяйства и океанографии им. Н. М. Книповича (ПИНРО))

Аннотация. Выделен хондроитина сульфат из хрящевой ткани северного ската. Изучено влияние вида ферментного препарата, количества осадителя и времени осаждения на выход и свойства хондроитина сульфата.

Abstract. Chondroitin sulfate from the cartilage of the northern skate is isolated. The effect of the form of the enzyme preparation, the amount of precipitate and precipitation time on the chondroitin sulphate yield and properties are studied.

Ключевые слова: хондроитина сульфат, северный скат, хрящевая ткань, технология получения, физико-химические свойства.

Key word: chondroitina sulfate, north skate, cartilage, technology of production, physical and chemical properties.

Проблема рационального использования морских биоресурсов и отходов рыбопереработки является актуальной как с экономической, так и с экологической точек зрения. Решение этой проблемы связано с разработкой научно-обоснованных малоотходных технологий переработки гидробионтов, что приведет к снижению количества образующихся промышленных отходов. Одной из таких технологий является технология получения хондроитина сульфата, используемого при производстве обогащенных пищевых продуктов, профилактических и медицинских препаратов.

Природный полисахарид хондроитинсульфат, содержащийся в хрящевой ткани, представляет собой сульфатированный гликозаминогликан, макромолекулы которого состоят из чередующихся мономерных звеньев сульфатированного N-ацетил-D-галактозамина и D-глюкуроновой кислоты (на рисунке 1 представлено мономерное звено хондроитинсульфата) [1].

Хондроитина сульфаты – полимерные сульфатированные гликозаминогликаны являются специфическими компонентами хряща. Хондроитина

сульфат оказывает анальгетическое и противовоспалительное действие, является хондропротектором, способствует активной регенерации хряща.

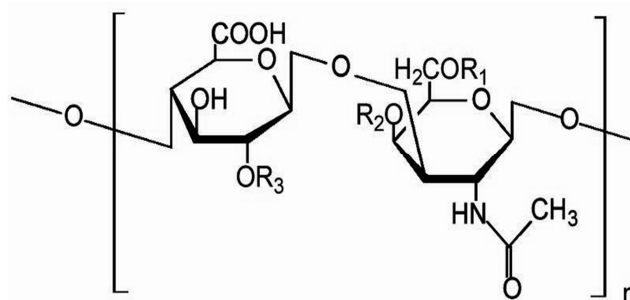


Рисунок 1 – Мономерное звено хондроитинсульфата

Хондроитина сульфат (ХС) – сульфатированный гликозаминогликан с молекулярной массой 10000~100000 Да.

Современные методы получения хондроитина сульфатов представляют собой многостадийные процессы экстракции. По описанным в литературе технологиям основные стадии получения хондроитина сульфата включают обезжиривание сырья, щелочной и ферментативный гидролиз, выделение хондроитина сульфата из раствора, дополнительную очистку препарата, сушку [2, 3, 4].

Объекты и методы

В качестве сырья использовали хрящевую ткань северного ската (*Amblyraja hyperborean*). За основу технологии выделения хондроитина сульфата был взят способ, приведенный в работе [5].

Исходное сырьё предварительно измельчали на волчке с диаметром отверстий не более 5 мм, смешивали с 0,2 М раствором гидроксида натрия в массовом соотношении 1 : 1, затем термостатировали при температуре 50 ± 1 °С в течение трёх часов при постоянном перемешивании. Такие условия щелочного гидролиза позволяют провести растворение щелочерастворимых веществ и предотвратить разрушение хондроитина сульфата.

После окончания щелочного гидролиза смесь нейтрализовали до рН = 7 ледяной уксусной кислотой и отделяли не растворившийся осадок с помощью фильтрации. Фильтрат направляли на ферментативный гидролиз. В качестве ферментов использовали препараты животного происхождения – панкреатин и гепатопанкреатин и ферментный препарат микробного происхождения – протосубтилин.

Ферментативный гидролиз белков проводили при температуре 50 ± 1 °С в течении 6 часов при постоянном перемешивании. Концентрация фермент-

ного препарата составляла 6 г на 1 кг сырья. Ферменты, обладающие протеолитической активностью, не оказывают влияния на хондроитина сульфат, содержащийся в гидролизате. Твердый осадок, полученный после ферментализации, отделяли с помощью фильтрации. Полученный после щелочной и ферментативной обработки сырья гидролизат хрящевой ткани содержит продукты расщепления белков, соли, высокомолекулярные полисахариды.

Выделение хондроитинсульфата из раствора проводили методом осаждения при добавлении к раствору избытка осадителя – этилового спирта с концентрацией 96 %. Соотношение гидролизат : этиловый спирт составляло 1 : 1; 1 : 2 и 1 : 3. Нерастворимый в этаноле ХС начинает выпадать в осадок сразу после добавления спирта. После добавления осадителя водно-спиртовой раствор гидролизата оставляли на 1-2 суток.

Для извлечения осадка использовали центрифугу Опн-8, скорость – 8000 об/мин., время – 40 минут. Сушили выделенный ХС в сушильном шкафу при температуре 55 ± 5 °С до постоянной массы.

Результаты исследования

В таблице 1 приведены результаты изучения влияния количества осадителя (этанол) на выход хондроитина сульфата из ферментативного гидролизата хрящевой ткани северного ската. Гидролиз хрящевой ткани проводили под действием ферментных препаратов – панкреатина, гепатопанкреатина и протосубтилина.

Таблица 1 – Влияние количества осадителя на выход хондроитина сульфата (время осаждения – 1 сутки)

Соотношение гидролизат : этиловый спирт	Выход ХС осажденного из 100 г хрящевой ткани северного ската, %		
	Фермент – панкреатин	Фермент – гепатопанкреатин	Фермент – протосубтилин
1 : 1	$5,0 \pm 0,2$	$4,7 \pm 0,2$	–
1 : 2	$8,1 \pm 0,2$	$8,5 \pm 0,2$	$9,2 \pm 0,2$
1 : 3	$11,2 \pm 0,2$	$11,3 \pm 0,2$	$11,6 \pm 0,2$

Из данных, представленных в таблице следует, что количество выделенного ХС зависит от соотношения гидролизат : осадитель (этиловый спирт). Так, при соотношении гидролизат : этиловый спирт = 1 : 2 выход ХС увеличивается на 50–60 %, по сравнению с количеством ХС, осажденным из водно-спиртовой смеси с соотношением гидролизат : спирт 1 : 1. Дальнейшее изменение соотношения гидролизат : спирт (до значений 1 : 3) увеличивает выход

ХС на 25–35 %. Поэтому, использовать водно-спиртовой раствор с содержанием гидролизат : этиловый спирт более 1 : 3 является нецелесообразным, поскольку увеличивается расход осадителя и растет общий объем жидкости подаваемый на центрифугирование для отделения осадка. При осаждении хондроитина сульфата из гидролизатов, полученных под действием различных ферментов, не происходит рационального изменения количества выделенного хондроитина сульфата.

В таблице 2 представлены результаты изучения влияния количества осадителя и времени осаждения на выход хондроитина сульфата из панкреатического гидролизата хрящевой ткани северного ската.

Таблица 2 – Влияние количества осадителя и времени осаждения на выход ХС

Соотношение гидролизат : этиловый спирт	Выход ХС осажденного из 100 г хрящевой ткани северного ската, %		
	1 сутки	2 суток	3 суток
1 : 1	5,0 ± 0,2	5,3 ± 0,2	6,4 ± 0,2
1 : 2	8,1 ± 0,2	10,6 ± 0,2	11,2 ± 0,2
1 : 3	11,2 ± 0,2	12,6 ± 0,2	13,3 ± 0,2

Из данных, представленных в таблице 2, следует, что с увеличением времени осаждения выход хондроитина сульфата увеличивается.

Была изучена растворимость полученных образцов хондроитина сульфата в дистиллированной воде, 0,1 н растворе NaOH, 0,1н растворе NaHCO₃ и 0,9 % растворе NaCl. При температуре 45–50 °С готовили растворы ХС с концентрацией 1 % масс. Эти растворы выдерживали 24 часа при комнатной температуре. Нерастворившуюся часть отфильтровывали с помощью фильтра Шотта, взвешенного до постоянной массы. Растворимость оценивали в % от исходной массы образца [6]. Растворимость ХС в дистиллированной воде составила 75–80 % масс., в 0,9 % растворе NaCl – 85–90 % масс., в 0,1 н растворе NaHCO₃ – 90–95 % масс., в 0,1 н растворе NaOH – 95–98 % масс. Известно, что увеличение рН способствует ионизации кислотных групп ХС, поэтому наилучшая растворимость наблюдается в 0,1 н NaOH (рН = 11,9) и в 0,1 н NaHCO₃ (рН = 8,1). Низкая растворимость ХС в дистиллированной воде, по всей видимости, объясняется наличием липидов.

Идентификацию полученных образцов хондроитина сульфата проводили методом ИК-спектроскопии. Спектры поглощения образцов ХС в таблетках KBr регистрировали на инфракрасном спектрофотометре IR-420 (Shimadzu

Corp., Япония) в диапазоне частот от 4000 до 400 см^{-1} . Идентификацию полученных образцов хондроитина сульфата выполняли методом инфракрасной спектроскопии.

Из литературных данных известно, что ХС должен иметь полосы поглощения на волновых числах 1550, 1350–1300 и 1160–1120 см^{-1} [7]. На рисунке 2 приведены инфракрасные спектры поглощения образцов хондроитина сульфатов, полученных из морских гидробионтов.

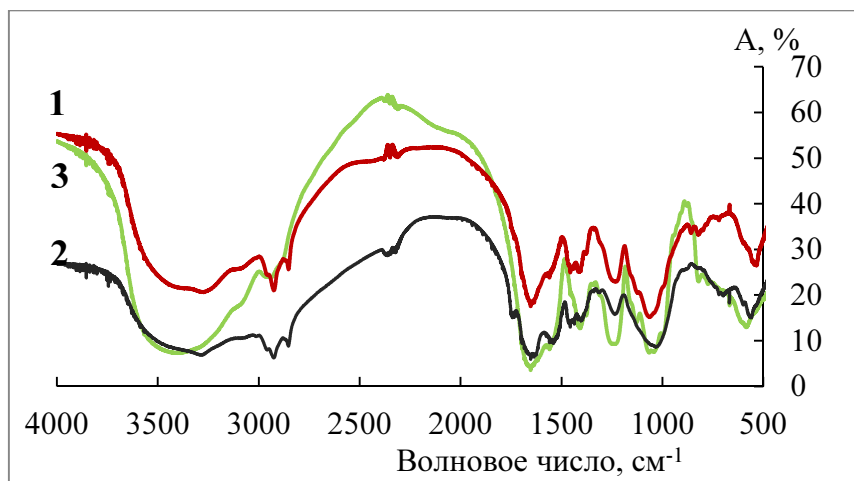


Рисунок 2 – Инфракрасные спектры образцов хондроитина сульфата: 1– ХС, выделенный из панкреатического гидролизата; 2 – ХС, выделенный из гидролизата полученного под действием гепатопанкреатина; 3 – контрольный образец

Анализ графиков, представленных на рисунке 2, показал, что полученные образцы хондроитина сульфата имеют пики поглощения на характерных для ХС волновых числах.

Изучены условия выделения хондроитина сульфата из хрящевой ткани северного ската. Показано, что при осаждении хондроитина сульфата из гидролизатов, полученных под действием различных ферментов, не происходит рационального изменения количества выделенного хондроитина сульфата. Увеличение количества осадителя (этилового спирта) и времени осаждения способствует более полному выделению ХС из раствора. ИК-спектры полученных образцов содержат полосы поглощения на характерных для хондроитина сульфатов волновых числах (1550, 1350–1300, 1160–1120 и 822 см^{-1}).

Библиографический список

1. Hardingham, T. E. Proteoglycans: their structure, interactions and molecular organisation in cartilage / E. T. Hardingham // Biochemical Society Transactions – 1981. – № 9. – P. 489–497.

2. Lauder, R. M. A fingerprinting method for chondroitin/dermatan sulfate and hyaluronan oligosaccharides / R. M. Lauder, T. N. Huckerby, I. A. Nieduszynski // *Glycobiology*. – 2000. – № 10. – P. 393–401.

3. Recent advances in the structural biology of chondroitin sulfate and dermatan sulfate / K. Sugahara [et al.] // *Current Opinion in Structural Biology* – 2003. – № 13. – P. 612–620.

4. Sugahara, K. Chondroitin/dermatan sulfate in the central nervous system // K. Sugahara, T. Mikami // *Current Opinion in Structural Biology* – 2007. – Vol. 17. – № 5. – P. 536–545.

5. Salmon-origin chondroitin sulfate : patent US 20030162744, МПК А61К 031/737, С08В 037/00 / М. Такаі, Н. Коно ; заявитель и патентообладатель М. Такаі, Н. Коно – № 220539; заявл. 17.12.2002; опубл. 28.08.2003.

6. Пентин, Ю. А. Физические методы исследования в химии / Ю. А. Пентин, Л. В. Вилков. – М. : Мир, 2003. – 683 с.

7. Сильверстейн, Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Ф. Вебстер, Д. Кимл ; пер. с англ. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 557 с.

Разработка и валидация методик анализа (контроля качества) слоевищ фукуса пузырчатого (*Fucus vesiculosus* L.)

Облучинская Е. Д., Горшенина Е. В. (г. Мурманск, Мурманский морской биологический институт КНЦ РАН, e-mail: okaterine@yandex.ru)

Аннотация. Выбраны и разработаны основные методики стандартизации слоевищ фукуса пузырчатого: качественный анализ состава моносахаридов, количественное определение содержания фукоидана. Выполнена валидация методик анализа слоевищ фукуса пузырчатого. В тесте "Подлинность" методика анализа состава моносахаридов валидирована по показателю специфичность (Specificity); в тесте "Количественное определение" методика анализа содержания фукоидана валидирована по показателям специфичность (Specificity), линейность (Linearity), сходимость (Repeatability), точность (или правильность, Accuracy) в соответствии с современными требованиями. Получены удовлетворительные результаты по всем требуемым валидационным показателям.

Abstract. Basic techniques of standardization of thalli Bladder wrack selected and developed: a qualitative analysis of the monosaccharide composition, quantitative determination of the fucoidan content. Validation of analytical methods of thalli bladder wrack is made. In the test of "authenticity" of the monosaccharide composition analysis technique was validated in terms of Specificity; in the test "Quantitative determination of" analytical method validated by the content of fucoidan Specificity, Linearity, Repeatability, Accuracy. Validation is performed in accordance with modern requirements. Satisfactory results for all the required parameters are obtained to validated.

Ключевые слова: Фукус пузырчатый, моносахариды, фукоидан, ВЭЖХ, спектрофотометрия, валидация.

Key words: *Fucus vesiculosus*, monosaccharides, fucoidan, HPLC, spectrophotometry, validation.

Фукус пузырчатый (*Fucus vesiculosus* L.) – широко распространенный вид фукусовых водорослей. Он произрастает в Баренцевом, Белом, Балтийском морях, обладает высокой способностью адаптироваться к самому широкому диапазону условий окружающей среды. По фитохимическому составу, в том числе по содержанию полисахаридов, не уступает традиционным видам водорослевого сырья. Фукус пузырчатый с побережья Баренцева моря характеризуется высоким содержанием фукоидана в течение всего года, наибольшим количеством альгиновой кислоты в летне-осенний период и является самым перспективным сырьем для получения полисахаридов среди фукоидов Баренцева моря [1].

Исследования по созданию лекарственных препаратов на основе фукоидана фукуса пузырчатого являются актуальными. Фукоиданы фукуса пузырчатого (*Fucus vesiculosus* L.) перспективны для создания новых эффективных и безопасных лекарственных препаратов широкого спектра действия (антикоагулянтного, антиоксидантного, противовоспалительного и др.) [2]. Их стандартизация, как и стандартизация водорослевого сырья, является важным элементом доклинических исследований и может быть основана на оценке содержания фукоидана и составе моносахаридов, как параметров значимых для проявления фармакологических свойств. Процесс валидации является обязательным в практике качественного производства медицинской продукции и является частью системы обеспечения и контроля качества.

Цель исследования – выбор и разработка методов и параметров стандартизации сырья слоевищ фукуса пузырчатого (СФП) с проведением их валидационной оценки.

Материалы и методы

Слоевища фукуса пузырчатого (серия 010915 от 01.09.2015, серия 020915 от 02.09.2015, серия 130815 от 13.08.2015), были заготовлены на биостанции ММБИ в п. Дальние Зеленцы в августе-сентябре 2015 г.

В основу методики определения содержания фукоидана взят спектрофотометрический метод, основанный на реакции фукозы с L-цистеином. Метод считается специфичным и широко используется в анализе полисахаридов и фукоиданов [3]. Поскольку L-фукоза является основной 6-дезоксигексозой, присутствующей в бурых водорослях, наличие и содержание фукоидана может быть основано на определении этого моносахарида.

В основе методики определения содержания моносахаридов лежит метод разделения смеси моносахаров на колонке с обращённой фазой в режиме изократического элюирования и их рефрактометрическом детектировании с применением высокоэффективного жидкостного хроматографа [4]. Определение моносахаридов проводили по модифицированной нами методике на хроматографе фирмы Shimadzu LC-20AD Prominence (Япония) с рефрактометрическим детектором Shimadzu RID-10A.

Валидация методики анализа состава моносахаров и содержания фукоидана в слоевищах фукуса пузырчатого выполнена в соответствии с руководством [5].

Статистическая обработка результатов выполнена с помощью программного обеспечения Microsoft Office Excel 2010.

Результаты и обсуждение

Анализ состава моносахаридов СФП может быть выполнен методами ГЖХ или ВЭЖХ после кислотного гидролиза проб. Для анализа моносахаридов методом ГЖХ необходимо получение их производных для повышения летучести. В варианте метода ВЭЖХ возможен анализ после дериватизации с получением производных, поглощающих в УФ-свете, что делает возможным применение обращено-фазовых колонок и УФ-детектирования, или непосредственный анализ моносахаридов, предусматривающий использование хроматографических колонок со специальными сорбентами и рефрактометрическое детектирование. Предварительные исследования показали, что наилучшие результаты могут быть получены путем непосредственного анализа моносахаридов СФП, образовавшихся после полного химического гидролиза, с применением колонки Shodex Asahipak NH2P-50 4E размером 4,6 x 250 мм с диаметром частиц 5 мкм (Showa Denko К. К., Япония) и рефрактометрического детектирования. Подобраны условия проведения ВЭЖХ-анализа, скорость потока, температура, состав и концентрация элюента. Выполнен подбор условий и параметров пробоподготовки.

При выполнении валидационной оценки метода ВЭЖХ в качестве параметра предварительной (частичной) валидации методики выбран параметр специфичность (Specificity). Поскольку методика будет использована для испытания в тесте "Подлинность" определения других валидационных параметров не требуется.

Специфичность (specificity) или, реже, селективность (selectivity) – способность однозначно оценивать анализируемое вещество в присутствии других компонентов, которые могут присутствовать в образце (примеси, вспомогательные вещества). Специфичность методики доказана сопоставлением ВЭЖХ-хроматограмм испытуемого раствора, раствора стандартного образца (СО) и плацебо.

Наличие пиков фукозы на хроматограммах раствора СО фукозы и пиков фукозы и дополнительных моносахаридов на хроматограмме испытуемого раствора, а также отсутствие соответствующих сигналов на хроматограмме раствора плацебо свидетельствует о специфичности предлагаемой методики. Таким образом, методика анализа состава моносахаридов СФП валидирована в соответствии с современными требованиями по показателю специфичность с получением удовлетворительных результатов.

Для количественного определения содержания фукоидана слоевищ фукуса пузырчатого наиболее простым и удобным является модифицированный спектрофотометрический метод. В результате экспериментальной работы методика количественного определения фукоидана СФП оптимизирована для анализа стандартизуемого сырья "слоевища фукуса пузырчатого". В частности, подобраны оптимальное количество испытуемого образца, обеспечивающий получение значений оптических плотностей около 0,5 опт. ед.

При выполнении валидационной оценки метода спектрофотометрии в качестве параметров валидации были выбраны: специфичность (Specificity), линейность (Linearity), прецизионность (Precision) на уровне сходимости (Repeatability), точность (или правильность, Accuracy).

Специфичность (specificity) или, реже, селективность (selectivity) – способность однозначно оценивать анализируемое вещество в присутствии других компонентов, которые могут присутствовать в образце (примеси, вспомогательные вещества). Специфичность методики показана сопоставлением УФ-спектров испытуемого раствора, раствора СО и плацебо.

Наличие специфических максимумов в УФ-спектрах продуктов реакции с L-цистеином испытуемого раствора и раствора СО фукозы, а также отсутствие максимумов в УФ-спектре продуктов реакции раствора плацебо свидетельствует о специфичности предлагаемой методики.

Линейность (linearity) – способность показать, что аналитические сигналы пропорциональны концентрации анализируемого вещества в образце в пределах диапазона применения методики. Линейность проверяют непосредственно на активной субстанции или на модельных смесях. На основании полученных данных методом наименьших квадратов производят расчет уравнения регрессии и дополнительных статистических показателей.

Проверка линейности выполнена на примере СО фукозы. Выбор области концентраций зависит от предполагаемого использования методики. Данную методику предполагается использовать для теста "Количественное определение" – требуемый диапазон 80–120 % от номинальной концентрации (соответствует концентрации фукоидана от 12 до 18 %).

В соответствии с руководством [5] первичные данные переведены в нормализованные координаты (концентрации и оптические плотности, соответствующие 100 % номинальной концентрации, приняты за 100 %), получены уравнения регрессии и статистические параметры для нормализованных данных (таблица 1) и проведено их сравнение.

Таблица 1 – Статистические параметры для нормализованных данных по результатам анализа растворов СО фукозы

Параметр	Получено для растворов СО фукозы	Требования по "Руководство ..." (2007) [115]
Уравнение регрессии	$y = 0,06x + 0,21$	
Диапазон концентраций, %	12–18	–
Значение остаточного стандартного отклонения (S_0), %	0,029	1,58
Значение коэффициента корреляции (r)	0,996	0,9933
Значение свободного члена в уравнении регрессии (a), %	0,021	4,8

Полученные значения статистических критериев удовлетворяют требованиям руководства [5]. Следовательно, валидируемая методика может быть использована в тесте "Количественное определение".

Правильность (accuracy, trueness) – характеризует близость результатов испытаний, полученных с помощью данной методики, к истинному значению. Показателем правильности метода является систематическая погрешность (d), выражаемая как разность между ожидаемым значением (истинным) и результатом измерений. Правильность оценивали по результатам анализа модельных растворов фукозы с концентрацией в диапазоне 80, 100 и 120 % от номинальной. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Данные по проверке правильности методики испытания "Слоевница фукуса пузырчатого" по показателю "Содержание фукоидана"

Внесено фукозы, %	Концентрация, % от номинальной	Найдено фукозы, мг/мл	Погрешность абс., мг/мл	Погрешность отн., %
12,705	84,7	0,0477	-0,0003	-0,55
		0,0483	0,0003	0,63
		0,0473	-0,0007	-1,50
14,520	96,8	0,0582	0,0002	0,29
		0,0571	-0,009	-1,47
		0,0578	-0,0002	-0,30
17,220	114,7	0,0705	-0,0005	-0,66
		0,0701	-0,0009	-1,30
		0,0708	-0,0002	-0,34
Среднее				0,14

В соответствии с требованиями "Руководство ..." (2007) [5] в тесте "Количественное определение" при допустимом уровне отклонений в содержании действующих веществ ± 3 % значение систематической погрешности ($|\delta|$, %)

не должно превышать 0,96. Полученное среднее значение (0,14 %) удовлетворяет этим рекомендациям.

Прецизионность (precision) – характеризует степень близости независимых результатов индивидуальных испытаний, полученных в конкретных установленных условиях. Эта характеристика зависит только от случайных факторов и не связана с истинным значением определяемой величины. Мерой прецизионности является величина относительного стандартного отклонения (RSD,%), полученная при усреднении результатов измерений.

Сходимость или повторяемость (repeatability) – степень согласованности результатов измерений, полученных одним методом, на одном объекте, одним оператором в одних и тех же условиях (с использованием тех же приборов), в пределах короткого промежутка времени. Обычно выделяют внутрисуточную (intra-day precision) и междусуточную (inter-day precision) прецизионность (сходимость).

Прецизионность оценивали по результатам анализа СО фукозы. Образец анализировали в одних условиях при 3-х концентрациях раствора в течение трех различных дней. По результатам измерений в один день судили о внутрисуточной прецизионности, по результатам всех измерений – о междусуточной прецизионности. Данные представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Данные по оценке прецизионности методики определения содержания фукоидана СФП

Концентрация от номинальной, %	Внутрисуточная прецизионность (intra-day precision), RSD, %	Междусуточная прецизионность (inter-day precision), RSD, %
80	1,33	2,10
100	1,61	2,75
120	1,36	1,90

Из данных таблицы следует, что внутрисуточная прецизионность (intra-day precision) не превышала 1,7 %; междусуточная прецизионность (inter-day precision), 2,8 %. В целом, прецизионность валидируемой методики не превышала максимально допустимую неопределенность результата (Δ_{As} , 3,0 %).

Таким образом, методика определения содержания фукоидана в слоевищах фукуса пузырчатого валидирована в соответствии с современными требованиями по показателям специфичность, линейность, правильность и прецизионность. Получены удовлетворительные результаты по всем валидационным параметрам.

Библиографический список

1. Облучинская, Е. Д. Методологические подходы к разработке био-препаратов на основе фукусовых водорослей // Вестник КНЦ. – 2015. – Т. 21. – № 2. – С. 78–82.
2. Облучинская, Е. Д. Влияние факторов внешней среды на содержание полисахаридов фукуса пузырчатого *Fucus vesiculosus* L. // Химия растит. сырья. – 2011. – № 3. – С. 47–51.
3. Качество, безопасность и методы анализа продуктов из гидробионтов. Вып. 3. Руководство по современным методам исследований морских водорослей, трав и продуктов их переработки. М.: Изд-во ВНИРО. –2009. – 108 с.
4. Analysis of the monosaccharide composition of fucoidan by precolumn derivation HPLC/ Zhang J., Zhang Q., Wang J., Shi X., Zhang Z. // Chinese Journal of Oceanology and Limnology. –2009. –Vol. 27. – N. 3.– P. 578–582.
5. Руководство по валидации методик анализа лекарственных средств. – М. : Министерство здравоохранения и социального развития РФ, 2007. – 49 с.

Кислотное деацетилирование креветочного хитозана

Слюдова А. Е. (г. Мурманск, ФГБОУ ВПО "Мурманский государственный технический университет", кафедра химии, e-mail: alyonalisyuka@yandex.ru)

Аннотация. Изучена кинетика деацетилирования и деполимеризации креветочного хитозана в серной и фосфорной кислотах.

Abstract. Kinetics of shrimp chitin and chitosan deacetylation and depolymerisation in sulfuric and phosphoric acids is studied.

Ключевые слова: хитин, хитозан, кислотное деацетилирование.

Key words: chitin, chitosan, acid deacetylation.

Химический гидролиз хитина и хитозана заключается в расщеплении амидных и гликозидных связей, что приводит к процессам деацетилирования и деполимеризации.

На рисунке 1 приведена схема деполимеризации и деацетилирования хитина.

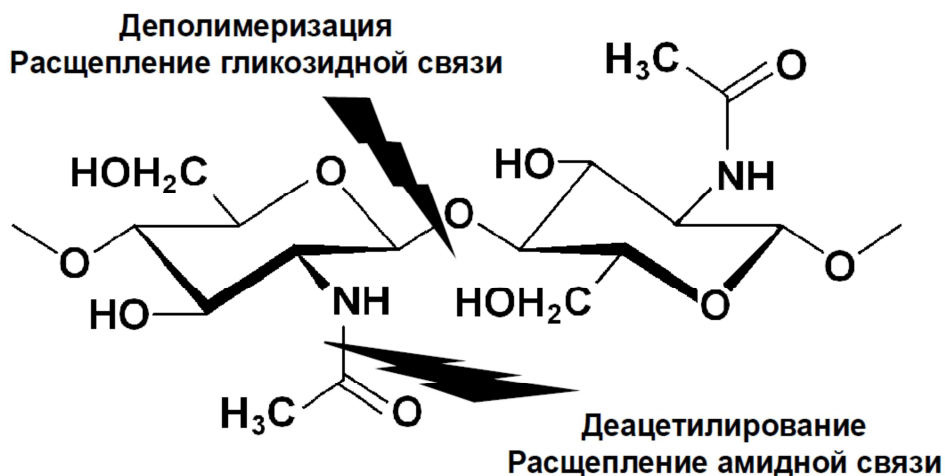


Рисунок 1 – Схема деполимеризации и деацетилирования хитина

В основе получения хитозана лежит реакция отщепления от структурной единицы хитина – N-ацетил-D-глюкозамина ацетильной группировки (реакция деацетилирования), представленная на рисунке 2.

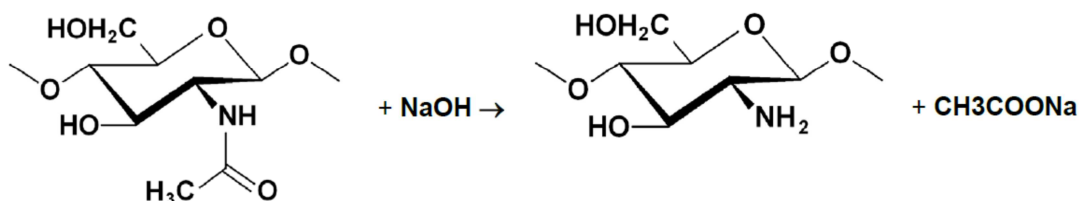


Рисунок 2 – Реакция отщепления от N-ацетил-D-глюкозамина ацетильной группировки

В процессе кислотного гидролиза расщепляются как амидные, так и гликозидные связи, т. е. происходят процессы деацетилирования и деполимеризации. Наиболее часто для деполимеризации хитина используется соляная кислота. Деацетилирование проводят в щелочной среде [1].

Изучение скорости деацетилирования хитина в концентрированной соляной кислоте проводилось при совершенствовании способа получения D-глюкозамина гидрохлорида [2, 3].

Влияние степени ионизации и нуклеофильности кислот на кинетику гидролиза крабового хитина изучено в работе [4].

В кислой среде N-ацетильные группы не могут быть удалены без гидролиза гликозидных связей полисахарида, т. е. без значительной деструкции. В щелочной среде гликозидные связи более устойчивы и практически происходит селективное расщепление только амидных связей.

В работе [5] было показано отсутствие заметного влияния щелочного деацетилирования на изменение молекулярной массы хитина/хитозана.

Объекты и методы

Хитин и хитозан были получены из панциря северной креветки по технологии, приведенной в [1].

Для определения молекулярной массы образцов хитозана использовали вискозиметрический метод. Метод основан на определении характеристической вязкости раствора хитозана и расчета средней молекулярной массы по уравнению Марка-Куна-Хаувинка [6].

Степень деацетилирования хитозана определяли методом потенциометрического титрования [1].

Метод основан на обратном потенциометрическом титровании хлористого водорода, связанного с аминогруппами молекул хитозана, в солянокислом растворе.

Результаты и их обсуждение

Результаты изучения влияния серной и фосфорной кислот с концентрацией 1 моль/дм³ на скорость деструкции креветочного хитозана приведены на рисунке 3.

Из данных, представленных на рис. 3 следует, что скорость гидролиза гликозидной связи в условиях эксперимента зависит от природы кислоты. Так, в слабой фосфорной кислоте (константа диссоциации кислоты по первой ступени $K_d = 7,5 \times 10^{-3}$) начальная скорость деструкции, приводящая к умень-

шению молекулярной массы хитозана, меньше, чем в присутствии сильной серной кислоты.

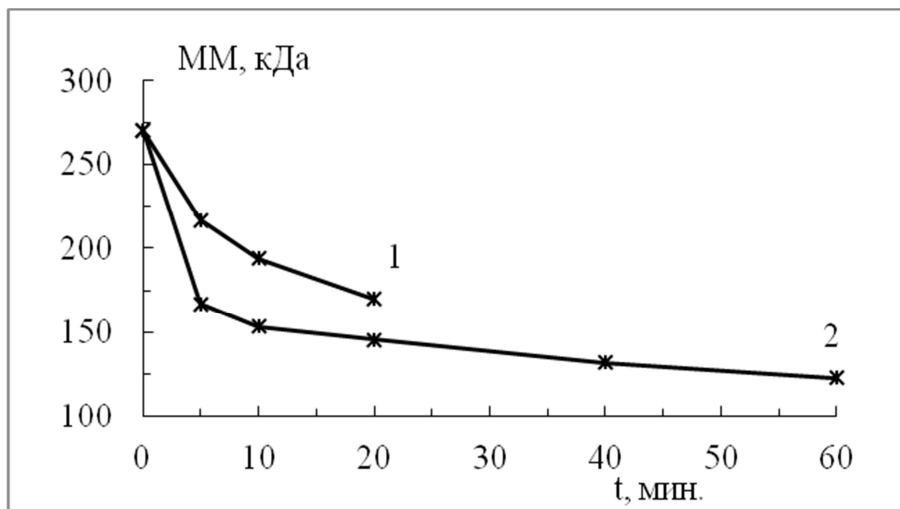


Рисунок 3 – Зависимость молекулярной массы креветочного хитозана (ММ, кДа) от времени обработки кислотой: 1 – H₃PO₄ (1 моль/дм³); 2 – H₂SO₄ (1 моль/дм³)

Таким образом, скорость деструкции прежде всего зависит от активности ионов водорода, которая определяется силой кислот.

На рисунке 4 приведены результаты изучения влияния серной и фосфорной кислот на скорость реакции деацетилирования хитозана.

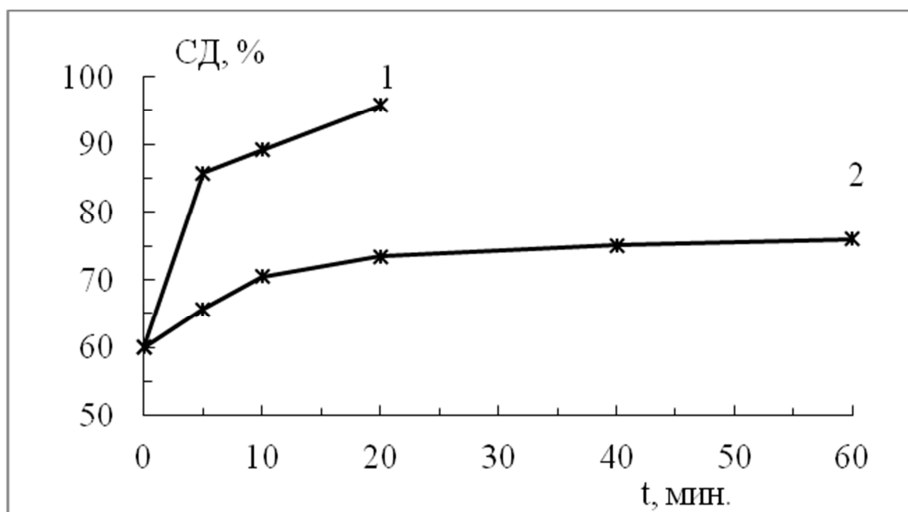


Рисунок 4 – Зависимость степени деацетилирования хитозана от времени обработки кислотой: 1 – H₃PO₄ (1 моль/дм³), 2 – H₂SO₄ (1 моль/дм³)

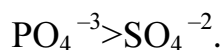
Из данных, приведенных на рисунке 2, следует, что скорость реакции деацетилирования хитозана в процессе его кислотного гидролиза зависит от природы нуклеофила – возрастает с увеличением нуклеофильности атакующего агента.

Из рисунка 2 следует, что скорость деацетилирования в фосфорной кислоте значительно выше, чем в серной. В случае фосфорной кислоты в условиях эксперимента степень деацетилирования хитозана максимальна и составляет 95 %.

Следует отметить, что такую высокую степень деацетилирования можно достичь только после трехкратной обработки хитина концентрированной щелочью.

В настоящее время считается общепринятым, что гликозидная связь в хитине расщепляется по механизму нуклеофильного замещения S_N1 , а ацетамидная – по механизму S_N2 [7].

Полученные данные согласуются с представлениями о протекании гидролиза ацетамидных связей по механизму нуклеофильного замещения второго порядка S_N2 . В соответствии с этим механизмом скорость реакции возрастает с увеличением нуклеофильности атакующего агента. На основе анализа зависимости нуклеофильности кислотных остатков от степени ионизации кислот, относительной электроотрицательности центрального атома, размеров аниона и сольватации, изученные анионы кислот можно расположить по уменьшению их нуклеофильности в следующий ряд:



Таким образом показано, что в условиях эксперимента скорость гидролиза гликозидной связи определяется степенью ионизации кислоты.

Максимальная степень деацетилирования хитозана в серной кислоте составляет 75 %, в фосфорной – 95 %.

Библиографический список

1. Новиков, В. Ю. Химические основы технологии получения хитина и его производных из панциря ракообразных [Текст] : монография / В. Ю. Новиков, И. Н. Коновалова, Н. В. Долгопятова. – СПб. : ГИОРД, 2012. – 202 с. – ISBN 978-5-98879-156-0.

2. Новиков, В. Ю. Кинетика реакции образования D(+)-глюкозамина при кислотном гидролизе хитина // Журн. приклад. химии. – 1999. – Т. 72. – № 1. – С. 147–152.

3. Новиков, В. Ю. Кислотный гидролиз хитина и хитозана / В. Ю. Новиков // Журн. приклад. химии. – 2004. – Т. 77. – № 3. – С. 490–493.

4. Долгопятова, Н. В. Влияние степени ионизации и нуклеофильности кислот на кинетику деструкции хитина / Н. В. Долгопятова, В. Ю. Новиков, И. Н. Коновалова, Н. М. Путинцев // Журн. приклад. химии. – 2011. – Т. 84. – № 6. – С. 1004–1009.

5. Чеботок, Е. Н. Деполимеризация хитина и хитозана при щелочном деацетилировании / Е. Н. Чеботок, В. Ю. Новиков, И. Н. Коновалова // Журн. прикл. химии. – 2006. – Т. 79. – № 7. – С. 1172–1176.

6. Хитозан для промышленной переработки. Технические условия ТУ 9289-005-48203178-03.

7. Марч, Дж. Органическая химия. Реакции, механизмы и структура: Углубленный курс для унив. и хим. вузов. В 4-х т. Т. 2 / Дж. Марч ; пер. с англ. – М. : Мир, 1987. – 504 с.

Коллоидно-химические свойства (био)полиэлектролитных комплексов хитозан-желатина в кислой среде

Соколан Н. И., Воронько Н. Г., Кучина Ю. А., Деркач С. Р. (г. Мурманск, ФГБОУ ВПО "Мурманский государственный технический университет", кафедра химии, e-mail:super_sheldon@mail.ru)

Аннотация. Методами капиллярной вискозиметрии, дисперсии светорассеяния, УФ- и ИК-спектроскопии было исследовано формирование и коллоидно-химические свойства стехиометричных (био)полиэлектролитных комплексов хитозан-желатина в водной фазе, pH которой меньше изоэлектрической точки желатина ($pI_{\text{жел}}$).

Abstract. The formation and colloidal properties of the stoichiometric (bio)polyelectrolyte complexes chitosan–gelatin have been studied by the methods of capillary viscometry, dispersion of light scattering, UV and FTIR spectroscopy. Complexes were formed in the aqueous phase, with pH being less than the isoelectric point of gelatin (pI_{gel}).

Ключевые слова: желатина, хитозан, (био)полиэлектролитные комплексы, абсорбционная спектроскопия.

Key words: gelatin, chitosan, (bio)polyelectrolyte complexes, absorption spectra.

1. Введение

В настоящее время в пищевой промышленности, биотехнологии, медицине и фармацевтике наблюдается тенденция к увеличению спроса на новые материалы на основе (био)полиэлектролитных комплексов (ПЭК) [1, 2]. Такие комплексы образуются из противоположно заряженных биополимеров – белков, полисахаридов и нуклеиновых кислот. Если отношение противоположно заряженных групп в комплексе составляет 1:1, комплексы являются стехиометричными; в противном случае – нестехиометричными [3, 4].

Стоит отметить, что одним из наиболее перспективных биополимеров (с точки зрения использования биологических ресурсов) является катионный полисахарид хитозан, который может быть своеобразной матрицей для формирования (био)ПЭК [5]. Биологическим предшественником хитозана является хитин. Хитин – это основа скелетной системы членистоногих. Линейные цепи хитина состоят из хитобиозных единиц (остатков 2-дезоксид-2-ацетиламино-β-D-глюкана), соединенных (1–4) гликозидными связями. Значительная часть хитобиозных единиц хитозана, в отличие от хитина, деацетилирована [6].

Изучение вопросов формирования (био)ПЭК хитозана с полиамфолитами представляет большой научный интерес. Типичным полиамфолитом является желатина – продукт деструкции белка коллагена. В тканях хордовых коллаген несёт те же структурирующие функции, что и хитин в тканях членистоногих. Подобно хитину коллаген имеет практически неисчерпаемый природный источник (до 60 % белковых веществ в тканях млекопитающих). Отрицательный заряд желатины создаётся остатками глутаминовой *Glu* и аспарагиновой *Asp* кислот [7].

Целью настоящей работы является исследование формирования био(ПЭК) желатины и хитозана в водной фазе и изучение коллоидно-химических свойств водных дисперсий этих комплексов при рН ниже изоэлектрической точки желатины.

Исследования являются продолжением серии работ [9–14].

2. Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись водные смеси желатины с хитозаном. Водная фаза – 0.1 М раствор уксусной кислоты.

В работе использовали щелочную желатину типа В из бычьей кожи с твёрдостью по Блуму 225 (*Gelatin Type B from bovine skin 225 Bloom*) производства *Sigma-Aldrich* (США). В использованном образце желатины изоэлектрическая точка $pI_{\text{жел}}$ 4.7 (определяли вискозиметрическим и турбидиметрическими методами), средневязкостная масса $\bar{M}_\eta = 96 \text{ kDa}$.

Использовали хитозан из панцирей креветки (*Chitosan from shrimp shells*) производства *Sigma-Aldrich* (Исландия). В образце хитозана степень деацетилирования составляла 86 %, $\bar{M}_\eta = 260 \text{ kDa}$.

Исходные растворы желатины и хитозана были приготовлены отдельно в 0.1М растворе уксусной кислоты. Растворы желатины имели рН 3.4. Значения рН растворов хитозана находились в диапазоне от 3.1 до 3.9 и слегка возрастали вместе с увеличением концентрации полисахарида. Значения рН смеси биополимеров находились в диапазоне от 3.2 до 3.9 (ниже $pI_{\text{жел}}$).

В работе использовали экспериментальные методы капиллярной вискозиметрии, дисперсии светорассеяний (спектра мутности) ультрафиолетовой (УФ) и Фурье инфракрасной (ИК) абсорбционной спектроскопии.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлена кривая турбидиметрического титрования раствора желатины раствором хитозана. Видно, что при увеличении массового

соотношения биополимеров Z в системе, оптическая плотность A растёт, достигая максимального значения 1.312 при $Z = 0.78$ г хит./г жел. До этого массового соотношения биополимеров при низком содержании хитозана и избытке желатины формируются стехиометричные (био)ПЭК хитозан-желатина постоянного состава. Увеличение оптической плотности связано с увеличением концентрации комплексов в смеси. Дальнейшее увеличение Z (увеличение содержания хитозана) приводит к уменьшению оптической плотности смесей. При этом формируются нестехиометричные комплексы хитозана с желатиной переменного состава.

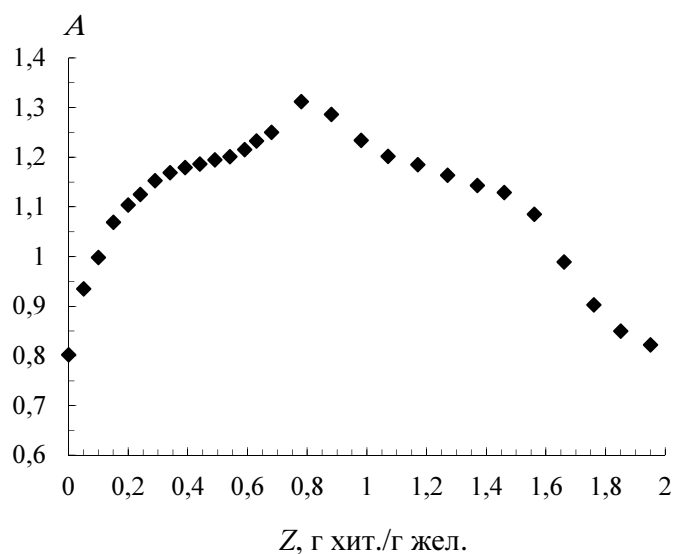


Рисунок 1 – Зависимость оптической плотности A смесей хитозана с желатиной в 0.1M уксусной кислоте от массового соотношения биополимеров Z при титровании раствора желатины (1.0 %, 20.5 см³) раствором хитозана (2.0 %); длина волны 400 нм, толщина кюветы 5 см, 23 °С

На рис. 2 приведены зависимости относительной вязкости η_r растворов желатины от концентрации желатины, $C_{\text{жел}}$ (1), растворов хитозана (2), а также смесей желатины (1 %) с хитозаном (3) от концентрации хитозана, $C_{\text{хит}}$. Можно видеть, что вязкость возрастает вместе с увеличением концентраций желатины (кривая 1) и хитозана (кривая 2). Тем не менее, вязкость смесей хитозана с желатиной ниже, чем вязкость растворов хитозана (при отсутствии желатины) с тем же значением рН и той же концентрацией полисахарида. Такое снижение вязкости можно объяснить следующим образом. Макромолекулы хитозана в кислой среде сильно растягиваются из-за электростатического отталкивания положительно заряженных аминогрупп. Такая ситуация способствует взаимной ориентации макромолекул и созданию водородных

связей. Это приводит к высокой вязкости золи хитозана [6, 8]. В смеси хитозана с желатиной отрицательно заряженные группы в макромолекулах желатины взаимодействуют с положительно заряженными аминогруппами хитозана и блокируют их. По-видимому, макромолекулы хитозана, модифицированные желатиной, способны к образованию не только межмолекулярных, но и внутримолекулярных связей.

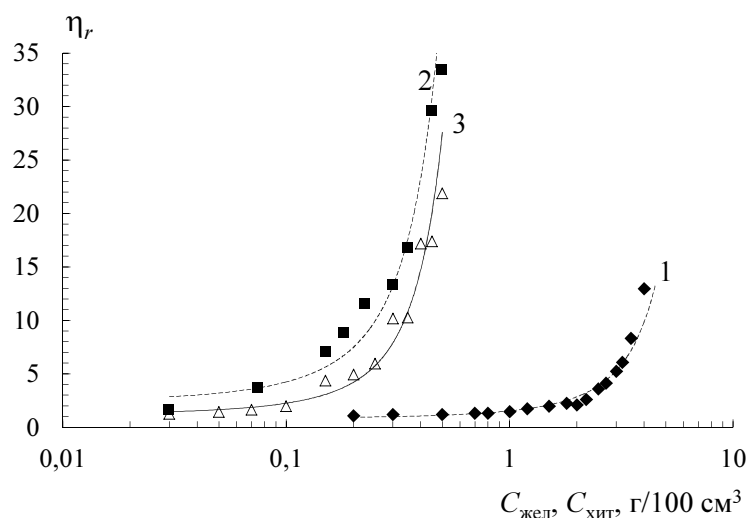


Рисунок 2 – Зависимость относительной η_r вязкости:

- 1 – растворов желатины (рН 4.8–4.9 \approx рI_{жел}) от концентрации желатины $C_{\text{жел}}$;
- 2 – растворов хитозана (рН 3.1–3.9) и 3 – смесей хитозана с желатиной (1.0 %) (рН 3.2–3.9) в кислой среде от концентрации хитозана, $C_{\text{хит}}$.

На рис. 3 изображены УФ-спектры поглощения растворов желатины (1.0 %) в кислой среде с добавлением хитозана с различной концентрацией. Для сравнения приведены спектры растворов чистых биополимеров в кислой среде – желатины (1.0 %, кривая 1) и хитозана (0.5 %, кривая 6). Можно заметить, что влияние хитозана на спектры в кислой среде не является аддитивным. Добавление хитозана приводит к батохромному сдвигу максимума λ_{max} поглощения от 234 нм до 237 нм независимо от концентрации хитозана. Тем не менее, максимальная оптическая плотность, A_{max} , возрастает вместе с увеличением концентрации хитозана. Длина волны при максимальной оптической плотности для раствора чистого хитозана (на кривой 6) расположена в области более коротких волн УФ-спектра ($\lambda_{\text{max}} = 224$ нм).

Размер частиц, образующихся в объеме водных смесей хитозана и желатины (определён методом дисперсии светорассеяния), оказывает непосредственное влияние на вязкость растворов (определена методом капиллярной

вискозиметрии). Рис. 4 демонстрирует корреляцию между относительной вязкостью η_r растворов и эффективным радиусом $R_{эф}$ частиц в дисперсной фазе.

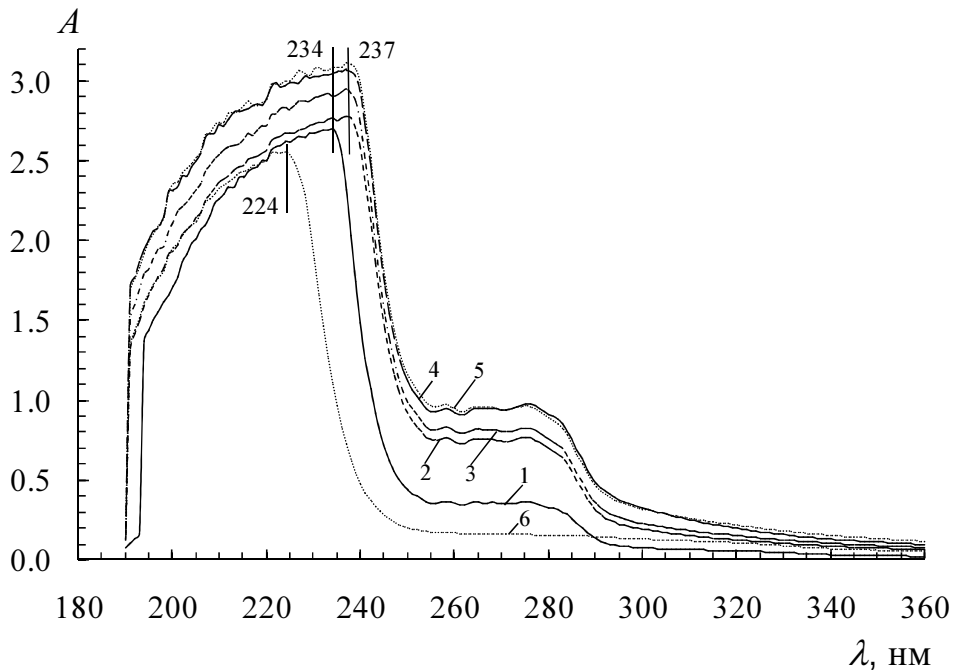


Рисунок 3 – УФ-спектры поглощения раствора желатины (1), смесей хитозана с желатиной (2–5) и раствора хитозана (6). $C_{жел} = 1.0 \%$; $C_{хит}$, %: 0.2 (2), 0.3 (3), 0.4 (4), 0.5 % (5, 6); pH 3.4–3.9

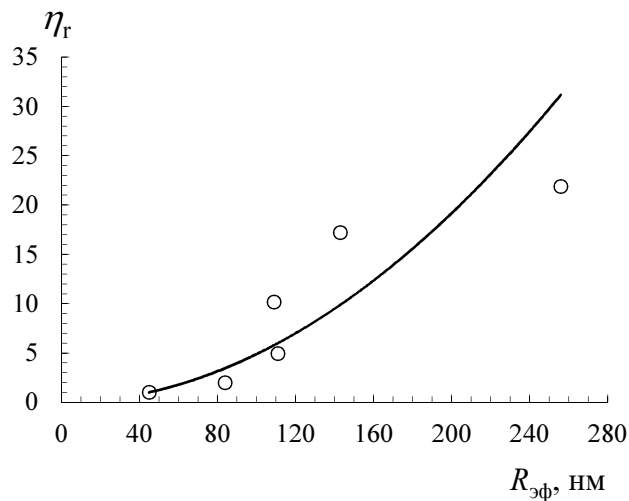


Рисунок 4 – Корреляция между относительной вязкостью η_r и эффективным радиусом $R_{эф}$ частиц в водных смесях желатины с хитозаном; pH 3.4–3.9

Взаимодействие между макромолекулами желатины и хитозана подтверждается изменениями в Фурье ИК-спектре. На рис. 5 приведены спектры для образцов чистой желатины, а также для смесей хитозана и желатины при различных соотношениях Z ($\Gamma_{хит}/\Gamma_{жел}$). Как видно из рисунка (спектры 2 и 3),

при введении хитозана адсорбционная полоса желатины 3401 см^{-1} смещается в область низких частот до тех пор, пока не достигнет 3309 см^{-1} (при $Z = 0.4$) и 3364 см^{-1} (при $Z = 1.5$). Это можно объяснить образованием межмолекулярных водородных связей между макромолекулами желатины и хитозана.

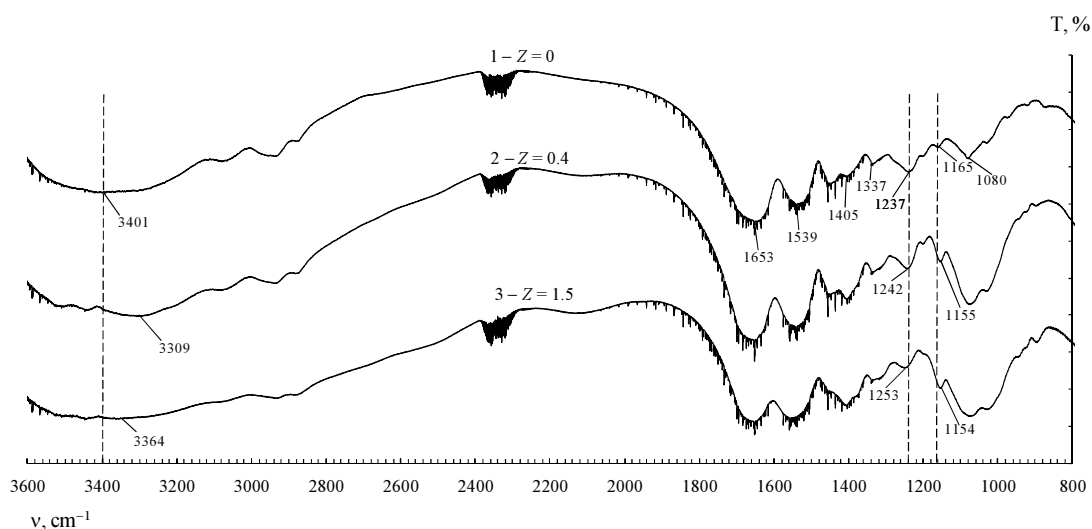


Рисунок 5 – ИК-спектры для образцов чистой желатины ($Z = 0$) и смесей хитозана с желатиной с различным массовым соотношением Z

Введение хитозана также приводит к смещению полосы 1165 см^{-1} в направлении диапазона низких частот до $1154\text{--}1155\text{ см}^{-1}$. Наблюдаемый сдвиг является следствием взаимодействия между отрицательно заряженными карбоксильными группами --COO^- в желатине с положительно заряженными аминогруппами --NH^{3+} в хитозане с последующим образованием (био)полиэлектролитных комплексов хитозан-желатина.

Адсорбционная полоса Амид III также смещается от 1237 см^{-1} до 1242 см^{-1} (при $Z = 0.4$) и 1253 см^{-1} (при $Z = 1.5$). Эти сдвиги можно отнести к уменьшению межмолекулярных взаимодействий между желатиновыми цепями внутри коллагена, как тройной спиральной структуры. Другими словами, этот эффект может быть связан с увеличением соотношения между содержанием в образце неупорядоченных клубков желатины и коллагеноподобных структур.

4. Выводы

Исследование взаимодействия хитозана с желатиной при постоянной концентрации желатины (1.0%) в интервале концентраций полисахарида $\leq 0.5\%$ при pH от 3.2 до 3.9 (ниже $pI_{\text{жел}}$) показало, что в данных условиях в водной среде формируются стехиометричные (био)ПЭК хитозан-желатина.

С помощью вискозиметрического метода и дисперсии светорассеяния было обнаружено, что введение хитозана в водные дисперсии желатины приводит к росту размера частиц дисперсной фазы, сопровождающемуся увеличением вязкости.

С помощью УФ- и ИК-спектроскопии было подтверждено, что (био)ПЭК хитозан-желатина образуются, благодаря электростатическим взаимодействиям между положительно заряженными аминогруппами хитозана и отрицательно заряженными карбоксильными группами аминокислотных остатков *Glu* и *Asp* желатины, а также – благодаря водородным связям между макромолекулами биополимеров.

Работа была выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-08-98811 p_Север_a).

Библиографический список

1. Изумрудов, В. А. Явления самосборки и молекулярного "узнавания" в растворах (био)полиэлектролитных комплексов / В. А. Изумрудов // Успехи химии. – 2008. – Т. 74, Вып. 4. – С. 401 – 415.
2. Gubbala, S. K. Polyelectrolyte complex: A pharmaceutical review / S. K. Gubbala // Review Article Pharmaceutical Sciences. – 2012. – V. 2. – № 3. – P. 399–407.
3. Кабанов, В. А. Полиэлектролитные комплексы в растворе и в конденсированной фазе / В. А. Кабанов // Успехи химии. – 2005. – Т. 74. – № 1. – С. 5–23.
4. Kramarenko, E. Y. Stoichiometric polyelectrolyte complexes of ionic block copolymers and oppositely charged polyions / E. Y. Kramarenko, A. R. Khokhlov, P. Reineker // J. Chem. Phys. – 2006. – V. 125. – P. 1–8.
5. Hamman, J. H. Chitosan Based Polyelectrolyte Complexes as Potential Carrier Materials in Drug Delivery Systems / J. H. Hamman // Marine Drugs. – 2010. – V. 8. – P. 1305–1322.
6. Muzzarelli, R. A. A. Chitin and chitosan hydrogels / R. A. A. Muzzarelli, C. Muzzarelli // Handbook of hydrocolloids / G. O. Phillips, P. A. Williams (Edition). – 2-nd ed. – Boca Raton, Boston, New York, Washington DC : CRC Press, 2009. – P. 849–888.
7. Haug, I. J. Gelatin / I. J. Haug, K. I. Draget // Handbook of hydrocolloids / G. O. Phillips, P. A. Williams (Edition). – 2-nd ed. – Boca Raton, Boston, New York, Washington DC : CRC Press, 2009. – P. 142–163.

8. Gamzazade, A. I. Formation and properties of polyelectrolyte complexes between sodium dextransulfate and chitosan hydrochloride / Gamzazade, A. I., & Nasibov, S. M. // *Carbohydrate Polymers*, 50(4), 2002. – P. 339–344.

9. Derkach, S. R. The Rheological Properties of Gelatin Gels Containing κ -Carrageenan / S. R. Derkach, N. G. Voron'ko, A. A. Maklakova, and Yu. V. Kondratyuk // *Colloid Journal*. – 2014. – V. 76. – № 2. – P. 146–152.

10. Derkach, S. Stability and the rheological properties of concentrated emulsions containing gelatin– κ -carrageenan polyelectrolyte complexes / S. Derkach, I. Zhabyko, N. Voron'ko, A. Maklakova, T. Dyakina // *Colloid and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2015. – V. 483. – P. 216–223.

11. Derkach, S. R. The rheology of gelatin hydrogels modified by κ -carrageenan / S. R. Derkach, S. O. Ilyin, A. A. Maklakova, V. G. Kulichikhin, A. Ya. Malkin // *LWT – Food Science and Technology*. – 2015. – V. 63. – P. 612–619.

12. Voron'ko, N. G. Rheological properties of Gels of Gelatin with Sodium Alginate / N. G. Voron'ko, S. R. Derkach, and V. N. Izmailova // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2002. – V. 75. – № 2. – P. 790–794.

13. Voron'ko, N. G. The chitosan–gelatin (bio)polyelectrolyte complexes formation in an acidic medium / N. G. Voron'ko, S. R. Derkach, Y. A. Kuchina, N. I. Sokolan // *Carbohydrate Polymers*. – 2016. – V. 138. – P. 265–272.

14. Voron'ko N. G. The chitosan-gelatin (bio)polyelectrolyte complexes formation in an acidic medium / Voron'ko N. G, S. R. Derkach, Y. A. Kuchina, N. I. Sokolan // *Carbohydrate Polymers* – 2016. – V. 138. – P. 265–272.

Научное издание

**СОВРЕМЕННЫЕ ЭКОЛОГО-БИОЛОГИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ, ТЕХНИКА И ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВ**

МАТЕРИАЛЫ МЕЖДУНАРОДНОЙ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
(Мурманск, 8 апреля 2016 г.)

В двух частях

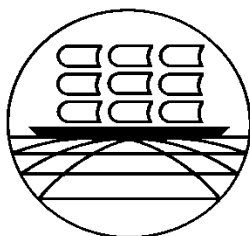
Часть 2

Компьютерная верстка *Г. М. Плишко*
Ответственный за выпуск *П. П. Кравец*

Налоговая льгота – Издания соответствуют коду 58.11.1 ОКПД 2 ОК 034-2014
(КПЕС 2008)

Издательство МГТУ. 183010, Мурманск, Спортивная, 13.
Сдано в набор 22.09.2016. Подписано в печать 07.10.2016. Формат 60×84¹/₁₆.
Бум. типографская. Усл. печ. л. 10,58. Уч.-изд. л. 8,5. Заказ 300. Тираж 100 экз.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО РЫБОЛОВСТВУ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
"МУРМАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ"
ЕСТЕСТВЕННО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ



**СОВРЕМЕННЫЕ ЭКОЛОГО-БИОЛОГИЧЕСКИЕ
И ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ,
ТЕХНИКА И ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВ**

МАТЕРИАЛЫ МЕЖДУНАРОДНОЙ
НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
(Мурманск, 8 апреля 2016 г.)

В двух частях
Часть 2

Мурманск
Издательство МГТУ
2016

