

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
"МУРМАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ"**

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

МАТЕРИАЛЫ МЕЖДУНАРОДНОЙ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ

(Мурманск, 7 апреля 2017 г.)

Часть 2

Мурманск  
Издательство МГТУ  
2017

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 : мат. междунар. науч.-практ. конф., Мурманск, 7 апреля 2017 г. : в 2 ч. Ч. 2 / Федер. гос. бюджетное образоват. учреждение высш. образования "Мурм. гос. техн. ун-т". – Мурманск : Изд-во МГТУ, 2016. – 190 с. : ил.

ISBN 978-5-86185-943-1 (общ.)

ISBN 978-5-86185-945-5 (ч. 2)

В сборнике опубликованы доклады участников Международной научно-практической конференции "Современные эколого-биологические и химические исследования, техника и технология производств", которая состоялась 7 апреля 2017 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, 2017

ISBN 978-5-86185-943-1 (общ.)

ISBN 978-5-86185-945-5 (ч. 2)

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ТЕХНИКА И ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ГИДРОБИОНТОВ И СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОГО СЫРЬЯ.....</b>	<b>6</b>
Создание и исследование нового вида майонезного соуса, обогащенного биологически ценными ингредиентами.....	7
Бондаренко А. Г., Гроховский В. А.	
Результаты маркетинговых исследований рынка кондитерской продукции в торговых предприятиях города Мурманска.....	13
Бражная И. Э., Димова В. В., Минеева Е. Н.	
Влияние ультрафиолетового бактерицидного облучения на сроки годности рыбных рубленых изделий.....	18
Бражная И. Э., Михайловская А. В., Грибова О. М., Судак С. Н.	
Разработка технологических режимов доведения до степени кулинарной готовности рыбных рубленых полуфабрикатов.....	23
Бражная И. Э., Грибова О. М., Филющенко Д. А., Иванова Д. А.	
Влияние ультрафиолетового облучения на сроки годности соусов из растительного сырья Кольского полуострова.....	28
Бражная И. Э., Чернявская А. С., Алексейкова И. Г., Тифанюк А. В., Судак С. Н.	
Анализ потребительских предпочтений населения города Мурманска в отношении обогащенных продуктов питания.....	34
Бражная И. Э., Тифанюк А. В.	
Изучение влияния хитозан-белкового комплекса на качественные характеристики рыбных рубленых изделий.....	40
Бражная И. Э., Тришина Н. А., Иванова Д. А.	
Исследование возможности использования мороженых гонад и печени трески для выработки стерилизованной продукции.....	44
Волченко В. И., Глухарев А. Ю., Куранова Л. К.	
Разработка технологии многокомпонентных пищевых продуктов с добавлением печени трески и рыбного белка.....	51
Волченко В. И. Гроховский В. А., Куранова Л. К., Дворянкина К. В., Шимук О. С., Глухарев А. Ю., Ирлица Е. Л.	
Изучение релаксационных процессов в обезвоженном поверхностном слое рыбы.....	59
Ершов М. А.	
Использование метода криоэкструзии в производстве пептона из костно-мышечных отходов трески.....	64
Живлянцева Ю. В., Куранова Л. К., Голубева О. А.	

Обоснование сверхбыстрого замораживания как эффективного способа пролонгирования сроков годности рыбных кулинарных изделий с функциональными свойствами из недоиспользуемых объектов промысла арктического бассейна .....	68
Жмайлик В. С., Тащиенко Е. А., Павлова В. В., Щетинский В. В., Шокина Ю. В.	
Пастеризация продуктов из гидробионтов: обзор современных исследований и проблематика .....	70
Жук А. А., Кайченев А. В.	
К вопросу комплексного использования фукусовых водорослей .....	75
Куранова Л. К., Николаенко О. А., Ершов М. А., Пилипенко А. А., Яворский А. С.	
Создание нового формованного малосолёного продукта с использованием филе путассу и растительных добавок.....	82
Мищенко В. В., Гроховский В. А., Петров Б. Ф.	
К созданию пастеризованных консервов из филе тресковых и лососевых видов рыб .....	86
Петрова К. Н., Гроховский В. А., Куранова Л. К.	
Анализ реологических свойств модифицированных природных продуктов из хрящей ската звездчатого при обосновании технологии натуральных рыбных кулинарных изделий с функциональными свойствами .....	90
Попов М. М., Новожилов М. П., Шокина Ю. В.	
Разработка продуктов питания для спортсменов с использованием рыбных белков.....	92
Прокопченко Ю. А., Ершов М. А.	
Обоснование шокового замораживания с целью пролонгирования сроков годности фаршевых полуфабрикатов из мяса ската звездчатого.....	95
Саенкова И. В., Новожилова Е. А., Шокина Ю. В.	
Изучение кинетики обезвоживания смеси, состоящей из фарша рыбы и растительных компонентов .....	97
Сазонов Е. И.	
Исследование питательных свойств кормового криофарша путассу.....	102
Титова С. А., Куранова Л. К., Голубева О. А.	
Влияние сверхбыстрого замораживания на биохимические и микробиологические изменения в продукции специализированного назначения из ската звездчатого "Пельмени рыбные "Трескачи" .....	108
Шлапак С. В., Шокина Ю. В.	
Некоторые аспекты реализации принципа непрерывного действия в конструкции инфракрасного дымогенератора.....	112
Шокин Г. О., Шокина Ю. В.	



<b>ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ И ХОЛОДИЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ</b>	
<b>ПИЩЕВЫХ И РЫБОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРОИЗВОДСТВ .....</b>	<b>114</b>
Refrigerated sea water system for salmon chilling with r744 as the refrigerant .....	115
Tolstorebrov I.	
Исследование теплопроводности гетерогенных пищевых смесей .....	126
Грекова О. М., Голубева О. А.	
Установка для осуществления комбинированного способа бланширования.....	130
Голубева О. А., Астравович В. Л.	
Разработка системы подготовки воздуха для установки поиска режимов сушки пищевого сырья .....	133
Ионов Н. А., Ерещенко В. В.	
Использование индукционной плиты для производства копчёной продукции в домашних условиях .....	138
Коробко А. Н.	
Применение установки для тузлучного посола пищевого сырья и регенерации тузлука в технологии производства солено-сушеной продукции из морских беспозвоночных .....	142
Тепляшина С. И., Иваней А. А., Никонова А. С. Похольченко В. А.	
<b>ХИМИЯ .....</b>	<b>148</b>
Термическое разрушение смешанновалентных сульфитов цветных металлов .....	149
Васёха М. В., Татаренко Е. А.	
Формирование полиэлектролитных комплексов κ-каррагинан–желатина в водной фазе по данным <sup>1</sup> H ЯМР .....	154
Воронько Н. Г., Деркач С. Р., Толстой П. М., Вовк М. А.	
Влияние ближнего окружения на молекулярную рефракцию химической связи .....	163
Гладченко Д. В., Путинцев Н. М.	
Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение хондроитина сульфата, выделенного из хрящевой ткани северного ската .....	168
Долгопятова Н. В., Кучина Ю. А., Новиков В. Ю., Коновалова И. Н.	
Влияние дисперсности на кристаллизацию капель в обратных водонефтяных эмульсиях .....	175
Колотова Д. С., Бричка К. М., Galina S., Деркач С. Р.	
Исследование механизма формирования полиэлектролитных комплексов "ионный полисахарид-желатина" .....	179
Соколан Н. И., Воронько Н. Г., Деркач С. Р., Кучина Ю. А.	
Молекулярные комплексы тритерпеновых гликозидов с кофеином .....	187
Яковишин Л. А., Гришковец В. И., Корж Е. Н.	

**ТЕХНИКА И ТЕХНОЛОГИИ  
ПЕРЕРАБОТКИ ГИДРОБИОНТОВ  
И СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОГО СЫРЬЯ**

## **Создание и исследование нового вида майонезного соуса, обогащенного биологически ценными ингредиентами**

**Бондаренко А. Г., Гроховский В. А.** (г. Мурманск, ФГБОУ ВО "Мурманский государственный технический университет", кафедра технологий пищевых производств, e-mail: Bondarenkoalexandra2014@mail.ru, v.grokhovsky@mail.ru)

**Аннотация.** Дана характеристика таким ценным ингредиентам, как икра морских ежей, ламинария и крапива для использования их в создании нового майонезного соуса. По разработанной технологии изготовлены образцы майонезного соуса. Проведено исследование соуса по физико-химическим показателям. По результатам микробиологических исследований нового продукта установлено, что соус выдержал 10-суточный срок хранения.

**Abstract.** Such valuable ingredients as caviar of sea urchins, kelp and nettle used for creating a new mayonnaise sauce are characterized. The samples of the mayonnaise have been produced using the developed technology. The sauce has been researched by the physical and chemical parameters. It has been proved that the sauce withstand storage for about 10 days according to the results of microbiological research of a new product.

**Ключевые слова:** икра морских ежей, ламинария, крапива, рецептура майонезного соуса, физико-химические и микробиологические показатели, хранение.

**Key words:** sea urchin caviar, laminaria, nettle, formula of the mayonnaise sauce, physico-chemical and microbiological parameters, storage.

Масложировой подкомплекс является важнейшей составной частью агропромышленного комплекса России и представляет собой многогранную хозяйственную подсистему, включающую совокупность предприятий, связанных единством процесса производства масличных культур, их транспортировки, хранения, переработки и реализации масложировой продукции.

Результаты исследований структуры потребления пищевых продуктов различными группами населения России показывают отклонения от современных принципов здорового питания. Разбалансированность рациона питания приводит к развитию недостаточности незаменимых нутриентов, в том числе дефициту полиненасыщенных жирных кислот (ПНЖК), витаминов. Их недостаток в организме приводит к возникновению ряда алиментарных заболеваний. Отсюда вытекает необходимость разработки новых функциональных продуктов питания повседневного спроса [1].

На сегодняшний день очень актуальным является вопрос обогащения пищевых продуктов, в том числе майонезных соусов различными ценными компонентами, содержащимися как в нерыбных объектах промысла, так

и в отдельных видах растительного сырья. К таковым можно отнести икру морских ежей, ламинарию и крапиву.

Икра морских ежей является ценным морским продуктом, содержащим большое количество биологически активных веществ и:

- является лечебно-профилактическим средством при раковых заболеваниях;
- нормализует кровяное давление;
- регулирует гормональную систему организма;
- выводит радионуклиды из организма;
- способствует восстановлению сил после перенесенных операций и др.

В гонадах морских ежей содержится набор всех несинтезируемых человеческим организмом аминокислот, причем в соотношении, близком к составу "идеального белка", относительно которого производятся оценки качества белковой пищи по методикам ФАО/ВОЗ [2].

В состав икры морских ежей входят жирорастворимые витамины (А, D, Е) и водорастворимые витамины (С, В<sub>6</sub>, Р – ниацин, В<sub>2</sub> – рибофлавин, В<sub>1</sub> – тиамин др.) [3].

Для повышения биологической ценности в создаваемых продуктах используют ламинарию, которая содержит набор ценных макро- и микроэлементов, таких как бор, железо, йод, калий, кальций, кобальт, марганец, медь, фосфор, фтор и др. Особенно богата ламинария йодом, который содержится в достаточно редкой органической форме.

Ламинария – морская водоросль – уникальный по своим свойствам продукт, содержит богатый натуральный комплекс витаминов, макро- и микроэлементов.

В ламинарии содержится почти вся таблица Менделеева, причём в легкодоступной для организма органической форме. Ламинария – великолепное витаминное и общеукрепляющее средство. По содержанию и разнообразию витаминов она соперничает с самыми популярными витаминными наземными растениями.

Очень ценным сырьём является и крапива – уникальное поливитаминное растение, своеобразный природный концентрат витаминов. Аскорбиновой кислоты в ней вдвое больше, чем в плодах черной смородины и лимоне, содержание каротина выше, чем в ягодах облепихи, моркови и щавеле, а всего лишь 20 листьев крапивы обеспечивают наш организм суточной нормой витамина А. Помимо этого, крапива богата витаминами К, Е и В и микроэлементами: среди которых железо, магний, медь, кальций и др.

Среди основных тенденций необходимо отметить рост популярности майонезов с добавками, а также эмульсионных жировых продуктов и низким содержанием жиров.

Таким образом, очень актуальным является создание технологии изготовления нового майонезного соуса с использованием таких ценных ингредиентов, как икра морских ежей, ламинария, крапива и др.

На начальной стадии, после проведения поисковых экспериментов была создана рецептура легкоусвояемого майонезного соуса с добавлением икры морских ежей, ламинарии и крапивы, обладающего высокими вкусовыми качествами (табл. 1).

Таблица 1 – Рецептура майонезного соуса с добавлением икры морских ежей, ламинарии и крапивы (в граммах на 100 г готового продукта)

<b>Используемые ингредиенты</b>	<b>масса, г / на 100 г готового продукта</b>
Масло растительное рафинированное дезодорированное	53,1
Лимонный сок	3,6
Соль	0,4
Горчица	0,8
Сахар	0,8
Белок	7,5
Вода	12,8
Икра морских ежей	10
Ламинария	10
Крапива	1

Технология изготовления майонезного соуса включает в себя такие операции, как подготовка икры морских ежей, сыпучих компонентов, горчицы, ламинарии, крапивы, белка яиц, лимонного сока; смешивания и взбивания компонентов до образования устойчивой эмульсии; упаковка и хранение.

Размораживание икры морских ежей осуществляют на воздухе, для чего её раскладывают на стеллажи в помещении с температурой 15–20 °С (продолжительность дефростации от 8 до 24 ч).

Сыпучие компоненты – соль, сахар-песок просеивают и дозируют по весу в соответствии с рецептурой.

В приготовлении соуса используют готовую столовую горчицу, для чего необходимое количество горчицы взвешивают на весах.

За 12 часов до начала приготовления майонезного соуса необходимое количество ламинарии сухой помещают в эмалированную посуду и заливают водой с температурой 70–80 °С в соотношении 1 : 3. Потом ламинарию измельчают механическим способом до размера частиц не более 3 мм.

За 4 часа до начала приготовления соуса необходимое количество крапивы помещают в эмалированную посуду и заливают водой с температурой 70–80 °С в соотношении 1 : 3. По истечении 4 часов осуществляют стекание лишней воды с крапивы, для чего ее помещают в емкость с боковыми отверстиями и отверстиями в дне. Потом крапиву измельчают механическим способом до размера частиц не более 3 мм.

До отделения белка яйца от желтка яйца тщательно моют водой с температурой 45 °С. Далее белок яйца тщательно отделяют от желтка и помещают в чистую посуду.

Для получения лимонного сока используют свежие лимоны.

Белок яйца, лимонный сок, соль, сахар и горчицу смешивают в одной посуде, взбивают. Когда масса становится однородной – тонкой струей вливают в нее растительное масло и продолжают взбивать, потом добавляют воду. Рекомендуемая температура смешивания и гомогенизации от +4,4 до +21,1 °С. Затем добавляют подготовленные и измельченные ламинарию, крапиву и икру морских ежей и продолжают взбивать до тех пор, пока соус не приобретет свою характерную консистенцию.

Готовый майонезный соус с помощью вертикальной упаковочной машины упаковывают в пакеты дой-пак со штуцером.

Затем берут пробу для проверки качества соуса на вязкость, цвет и вкус. Готовый продукт должен соответствовать требованиям ГОСТ 31761-2012.

Майонезный соус с представляет собой однородную массу полупрозрачного цвета светлого меда с измельченными добавлениями икры и ламинарии, крапивы, имеет нежную желеобразную консистенцию и тонкий изысканный вкус.

Изготовленные образцы нового вида майонезного соуса с добавлением икры морских ежей, ламинарии и крапивы исследовали по ряду физико-химических показателей, результаты которых, приведённые в табл. 2, показали сбалансированность, энергетическую и пищевую ценность.

Таблица 2 – Результаты физико-химических исследований майонезного соуса с добавлением различных ингредиентов (икры морского ежа, ламинарии и крапивы)

№ п/п	Наименование показателя, единица измерения	НД на метод испытания	Результат испытаний
1	Массовая доля золы, %	ГОСТ 7636-85	3,01
2	Массовая доля влаги, %	ГОСТ 30004.2-93	60,1
3	Массовая доля поваренной соли, %	ГОСТ 30004.2-93	0,7
4	Массовая доля жира, %	ГОСТ 30004.2-93	21,0

Окончание табл. 2

№ п/п	Наименование показателя, единица измерения	НД на метод испытания	Результат испытаний
5	Массовая доля белков, %	ГОСТ 7636-85	1,7
6	Массовая доля углеводов, %	ГОСТ 31469-2012	3,7
7	Кислотность, %	ГОСТ 30004.2-93	0,31
8	Йодное число жиров, г I <sub>2</sub> /100 г	ГОСТ 5475-69	161
9	Стойкость эмульсии	ГОСТ 31762-2012	90

Образцы нового вида майонезного соуса были направлены на десяти-суточное хранение при температуре от плюс 2 до минус 2 °С, в течение которого периодически проводили микробиологические исследования по таким показателям безопасности, как *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Proteus*, дрожжей, плесеней и др.) и соответствия их требованиям, установленным СанПин 2.3.2.1078 [4]. Результаты микробиологических испытаний созданного майонезного соуса представлены в табл. 3.

Данные микробиологических исследований (табл. 3) свидетельствуют о санитарно-гигиеническом благополучии продукта в течение 10 суток хранения.

Таблица 3 – Микробиологические исследования майонезного соуса с добавлением различных ингредиентов (икры морского ежа, ламинарии и крапивы)

Наименование показателей	Нормативное значение	Результаты испытаний		
		0 суток хранения	5 суток хранения	10 суток хранения
Количество мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микробов, кое/г, не более	5,4x10 <sup>4</sup>	4,9x10 <sup>3</sup>	5,1x10 <sup>3</sup>	7,3x10 <sup>3</sup>
Бактерии группы кишечной палочки (колиформные бактерии)	в 0,1 г не допускаются	не обнаружены	не обнаружены	не обнаружены
<i>Escherichia coli</i>	в 0,1 г не допускаются	не обнаружены	не обнаружены	не обнаружены
<i>Staphylococcus aureus</i>	в 0,1 г не допускаются	не обнаружены	не обнаружены	не обнаружены
Сальмонеллы	в 25 г не допускаются	не обнаружены	не обнаружены	не обнаружены
<i>L. monocytogenes</i> , в 25г	не нормируется	не обнаружены	не обнаружены	не обнаружены
<i>Proteus</i>	в 0,1 г не допускаются	не обнаружены	не обнаружены	не обнаружены
Дрожжи, кое/г, не более	100	менее 10	20	70
Плесени, кое/г, не более	50	менее 10	менее 10	10

## **Выводы**

1. Разработана технология нового вида майонезного соуса, обогащенного целым реестром ценных нутриентов (витаминов, макро- и микроэлементов) за счёт введения в рецептуру в оптимальных количествах икры морских ежей, ламинарии и крапивы.

2. Проведено исследование созданного майонезного соуса по ряду физико-химических показателей, показавших сбалансированность, энергетическую и пищевую ценность нового продукта.

3. По результатам микробиологических исследований нового продукта установлено, что созданный майонезный соус по показателям безопасности выдержал 10-суточный срок хранения при температуре от плюс 2 до минус 2 °С.

*Работа финансируется Российским Научным Фондом, проект 16-16-00076.*

## **Библиографический список**

1. Жировые продукты для здорового питания. Современный взгляд / Л. Г. Ипатова, А. А. Кочеткова, А. П. Нечаев, В. А. Тутельян. – М. : ДеЛи принт. 2009. – 396 с.

2. Левин В. С., Коробков В. А. Морские ежи России. – СПб. : ДОРН, 2003. – 256 с.

3. Справочник по химическому составу и технологическим свойствам водорослей беспозвоночных и морских млекопитающих / под ред. В. П. Быкова. – М. : ВНИРО, 1999. – 262 с.

4. 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).



## Результаты маркетинговых исследований рынка кондитерской продукции в торговых предприятиях города Мурманска

**Бражная И. Э.<sup>1</sup>, Димова В. В.<sup>2</sup>, Минеева Е. Н.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> (г. Мурманск, ФГБОУ ВО "Мурманский государственный технический университет", кафедра технологий пищевых производств)

<sup>2</sup> (г. Мурманск, ФГБОУ ВО "Мурманский государственный технический университет", отдел организации и сопровождения научных проектов)

**Аннотация.** Представлены результаты маркетинговых исследований состояния рынка кондитерских изделий в торговых предприятиях города Мурманска. Определены тенденции и перспективы развития кондитерской отрасли в области.

**Abstract.** Presents the results of the marketing studies of the confectionery market in the commercial enterprises of the city of Murmansk. The tendencies and prospects of development of the confectionery industry in the region.

**Ключевые слова:** Кондитерские изделия, рынок кондитерских изделий, маркетинговое исследование, продукция функционального назначения, метод опроса, Крайний Север.

**Key words:** Confectionery, confectionery market, marketing research, production function, method of survey, to The Extreme North.

В последние годы неуклонно наблюдается рост производства кондитерской продукции как местного так и иностранного производства, реализуемой через специализированные отделы в магазинах крупных торговых сетей, предприятий общественного питания [1]. При производстве кондитерских изделий используется сахар, мука, мед, фрукты, яйца. Они могут быть мучными (кексы, торты, печенье, пирожные, пироги и др.) или сахарными (конфеты, патока, варенье, мармелад, желе, зефир, халва и др.). Употребление кондитерских изделий в больших количествах может привести к ожирению, сахарному диабету и нарушению обмена веществ. Это все продукты с большим содержанием калорий. Данные продукты питания содержат большое количество углеводов, которые быстро усваиваются и могут синтезироваться в жир. Кондитерские изделия незаменимы в случае, когда нужно быстро восстановить энергию, к примеру, спортсменам.

Врачи и диетологи постоянно говорят о вреде кондитерских изделий, о их вреде для детского организма в связи с применением в производстве большого количества синтетических добавок и высокой калорийностью из-

делий [2]. Яркие цвета, новые запахи – все это продукты (по большей части) химического происхождения. Но в появлении данной продукции виноват и потребитель, так как его необходимо заинтересовать и стимулировать к приобретению изделий, поэтому кондитеры и технологи ищут всевозможные пути обеспечения потребительского спроса [3]. Но нынешнее время диктует моду на полезные и натуральные продукты. Большое распространение в последнее время получили кондитерские изделия специального назначения. К ним относят изделия для детей, витаминизированные, диетические и лечебные.

Изделия для детей не должны содержать спирта, вина, эссенций, консервантов, синтетических красителей, гидрированных жиров и других компонентов, мало пригодных для питания детского организма. Для кондитерских изделий этой группы используют высококачественное натуральное сырье: молоко, сливочное масло, орехи, фруктово-ягодное пюре. В некоторые из них добавляют кальций, глюкозу, мед [4].

Кроме того, потребителем востребована пищевая продукция функционального назначения, способствующая снижению риска развития заболеваний, связанных с питанием, сохраняющая и улучшающая здоровье за счет наличия биологически-активных компонентов [5].

Продвижение любого товара обязательно требует изучение информации о текущем состоянии рынка и тенденциях его развития. Информация должна быть надежной и своевременной. К главным источникам такой информации можно отнести маркетинговые исследования, которые включают сбор, обработку и хранение информации об изучаемых явлениях и процессах, анализ собранных материалов, получение теоретически обоснованных и адекватных действительности выводов, а также прогнозирование. Очевидно, что при разработке технологий новых видов пищевой продукции, необходимо опираться на результаты маркетинговых исследований, если предполагается создавать конкурентно способный и востребованный на потребительском рынке продукт. [6]

На первом этапе необходимо было получить данные о состоянии местного рынка кондитерской продукции и провести его анализ для выбора ассортиментной группы, пользующейся наибольшим спросом у потребителей разных категорий.

Поставленная задача потребовала:

- выбрать приемлемую методику исследования;
- выбрать инструмент исследования спроса и предложения;

- провести исследование (собрать первичную информацию);
- проанализировать полученные данные.

В ходе исследования был использован метод сбора информации с помощью опросного листа (анкеты). Из всех существующих способов коммуникации (методов опроса), был выбран метод личного опроса в силу его простоты, доступности и достоверности.

Для исследования рынка кондитерской продукции с помощью анкетирования были опрошены около 500 человек разного пола, возраста, рода занятий, уровня доходов, семейного положения.

Очевидно, что разные потребители желают приобрести разные товары. Для того, чтобы удовлетворить эти потребности необходимо было выявить группы потребителей, которые, скорее всего, положительно отреагируют на предлагаемые кондитерские изделия.

Была проведена оценка прогнозируемой интенсивности покупок кондитерской продукции потенциальными потребителями. Респонденты отвечали на вопрос: "Как часто вы покупали бы кондитерские изделия?"

Анализ ответов говорит о том, что около 67,8 % потенциальных покупателей готовы приобретать продукцию 1 раз в неделю, причем 75,4 % представительниц женского пола готовы приобретать продукцию чаще чем раз в неделю. При этом еще почти 10 % потенциальных покупателей готовы приобретать продукцию каждый день. Все это говорит о высоком уровне спроса на данный вид продукции. Данные приведены на рис. 1.



Рисунок 1 – Процентное соотношения потребления кондитерских изделий

Были также проанализированы данные о предпочитаемых местах покупок кондитерских изделий. Выяснилось, что большинство покупателей предпочитает посещать супермаркеты для приобретения продуктов питания, в том числе и кондитерских изделий, объясняя это широким ассортиментом и средними ценами. И только 30 % опрошенных респондентов приобретают конди-

терские изделия в специализированных предприятиях – кондитерских. Нами был изучен ассортимент кондитерских изделий, представленной в супермаркетах различных торговых марок, а также кондитерских. Исследования показали, что кондитерская продукция представлена в основном тортами, пирожными, печеньем, конфетами.

При обработке полученной информации было отмечено, что, несмотря на наличие кондитерской продукции в магазинах города, реальный спрос на данный вид продукции удовлетворен лишь на 53,4 %.

Для выявления причин такой неудовлетворенности респондентам был задан вопрос: "Какие недостатки имеют для вас существенное значение при покупке кондитерских изделий?". На первое место респонденты поставили низкое качество продукта, отсутствие биологической ценности, на второе – неоправданно высокую цену и недостаточно широкий ассортимент, на третье – малый срок хранения.

В процессе исследования также был изучен вопрос, связанный с увеличением срока хранения кондитерских изделий как за счет снижения температуры хранения продукции, так и за счет введения пищевых добавок, увеличивающих сроки хранения (консерванты и антиокислители). Респондентам был задан вопрос: "Хотели бы вы увеличить срок хранения кондитерских изделий до нескольких суток?".

Анализ собранных данных показал, что потребитель предпочитает продукцию длительного срока хранения, но без добавления консервантов и антиокислителей.

Анализ полученных результатов опроса позволил констатировать следующее:

1. Все выделенные группы (сегменты) потенциальных потребителей имеют примерно одинаковый высокий уровень спроса на кондитерскую продукцию. Успехом у покупателей пользуются изделия различного ценового уровня: как дорогая продукция, так и относительно дешевая.

2. В магазинах города Мурманска кондитерская продукция представлена в основном следующими видами продукции: заварные пирожные с различными начинками, бисквитные пирожные с кремами и фруктами, торты с масляным и растительно-сливочным кремами, бисквитные, песочные печеня, конфеты, грильяжная продукция. Практически полностью отсутствует продукция специального назначения. Это говорит о недостаточно широком ассортименте данного вида продукции на местном рынке.

3. Анализ ассортиментных предпочтений потенциальных потребителей показал, что наиболее востребованной в настоящее время является изделия с фруктами, ягодами (36,6 % респондентов отдали ей предпочтение). Также востребованными остаются пирожные и торты со сливочными кремами (18,7 %). Затем следует печенье и конфеты (13,0 и 11,5 % соответственно). Кроме того, ряд респондентов высказал пожелание иметь возможность включать в свой рацион питания продукцию функционального назначения с целью улучшения физиологического состояния организма в условиях Крайнего Севера.

Таким образом, разработка кондитерской продукции с повышенной биологической ценностью является достаточно актуальной и целесообразной.

### **Библиографический список**

1. Ашальян, Л. Н. Стратегический анализ состояния рынка кондитерских изделий / Л. Н. Ашальян, Р. С. Зебелян, Т. В. Шурухина // Управленческое консультирование. – 2016. – № 6. – С. 81–89.

2. Алимова, И. Л. Диагностика, лечение и профилактика ожирения у детей / И. Л. Алимова // Смоленский медицинский альманах. – 2016. – № 3. – С. 184–191.

3. Грибова, Н. А. Применение новой пищевой добавки для приготовления кондитерских изделий / Н. А. Грибова, Н. Л. Султаева // Сервис в России и за рубежом. – 2014. – № 2. – С. 109–121.

4. Чимонина, И. В. Разработка мучного кондитерского изделия для диетического питания / И. В. Чимонина, Н. И. Давыденко // Science Time. – 2015. – № 4. – С. 820–824.

5. Резниченко, И. Ю. Разработка рецептур, технологии производства, оценка качества функциональных кондитерских изделий / И. Ю. Резниченко, Ю.Г. Гурьянов, Е. Ю. Лобач // Новые технологии. – 2011. – № 1.

6. Резниченко, И. Ю. Теоретические аспекты разработки и классификации кондитерских изделий специализированного назначения / И. Ю. Резниченко, Е. Ю. Егорова // Техника и технология пищевых производств. – 2013. – № 3. – С. 133–138.

## **Влияние ультрафиолетового бактерицидного облучения на сроки годности рыбных рубленых изделий**

**Бражная И. Э., Михайловская А. В., Грибова О. М., Судак С. Н.**  
(г. Мурманск, ФГБОУ ВО "Мурманский государственный технический университет", кафедра технологий пищевых производств)

**Аннотация.** В данной статье описывается использование ультрафиолетового бактерицидного облучения применимого к продуктам питания, выработанных из рыб тресковых пород с добавлением муки амаранта, для выявления влияния бактерицидного облучения на сроки годности рыбных рубленых полуфабрикатов.

**Abstract.** This article describes the use of ultraviolet germicidal irradiation is applicable to food products made from fish cod species with the addition of amaranth flour, to determine the effect of bactericidal irradiation on the shelf life of minced fish products.

**Ключевые слова:** Амарант, асептическая обработка, бактерицидное действие, бактерицидные лампы, микроорганизмы, патогенные микроорганизмы, серверная путассу, ультрафиолетовое излучение.

**Key words:** Amaranthus, aseptic processing, bactericidal action, germicidal lamp, microorganisms, pathogenic microorganism, microtnesistius poutassou, ultraviolet radiation.

Одним из перспективных направлений в рыбной промышленности России является производство рыбного фарша. Технология рыбных изделий, приготовленных на основе измельченного мяса рыбы, достаточно актуальна, так как по количеству выхода съедобной части считается наиболее рациональной [1].

Технология производства рубленых изделий позволяет вводить различные ингредиенты, которые не только повышают биологическую ценность, но и содержат необходимые человеку витамины и минеральные вещества.

Использование в рецептурах полуфабрикатов, блюд и кулинарных изделий различных соотношений растительных компонентов, эффективно корректируют пищевую ценность и расширяют ассортимент продукции. Это положительно влияет на обеспечение потребителей высококачественными продуктами питания [2].

Серверная путассу (лат. *Microtnesistius poutassou*) – вид рода путассу семейства тресковых, иначе "белянка". Путассу относится к сырью с пониженной товарной ценностью, традиционно не используемого населением в пищу и выпуска из них пищевой высокопитательной, биологически полноценной продукции.

В последнее десятилетие путассу стала одним из востребованных видов сырья для использования в рыбной промышленности России и стран Северной Европы. Соотношение белков и жиров наравне с хорошими реологическими свойствами позволяют использовать путассу в качестве сырья для изготовления фаршей. Поэтому с точки зрения кулинарного производства путассу является ценным продуктом питания.

На данный момент изучена возможность использования новых видов растительного сырья, а именно продуктов переработки семян амаранта, обладающих улучшенным химическим составом, высокой пищевой и биологической ценностью, особенно после соответствующей обработки, определяемой требованиями гигиены питания.

Амарант (лат. *Amaránthus*) – широко распространённый род преимущественно однолетних травянистых растений с мелкими цветками, собранными в густые колосовидно-метельчатые соцветия.

Семена амаранта представляют особую ценность в промышленности. По содержанию белка они превосходят сою и пшеницу. В семенах амаранта присутствуют все незаменимые аминокислоты, что делает их особенно важным продуктом для вегетарианцев.

Наиболее перспективны исследования с использованием муки амаранта, которая обладает ценным химическим составом.

Мука амаранта является одним из продуктов переработки термически обработанных семян. Амарант богат такими минеральными веществами, как железо, фосфор, калий, бор, марганец, титан и цинк. А также пектином, который способствует выведению тяжелых металлов.

Изучаются возможности использования амаранта и продуктов его переработки для производства хлебобулочных, макаронных изделий, мясных полуфабрикатов с добавлением амарантовой муки. Исследователи пришли к выводам, что замена от 5 до 20 % пшеничной муки амарантовой при производстве макаронных изделий, сахарного печенья приведет к повышению пищевой ценности, обогащению минеральными веществами, пищевыми волокнами, улучшит физико-химические показатели изделий [3].

Таким образом, использование различных комбинаций рыбной продукции с сырьем растительного происхождения на данный момент является актуальным направлением.

Вопрос об обеспечении людей рациональным питанием в различных условиях деятельности, с сохранением пищевых продуктов высокого качества

является актуальным. Одним из направлений обеспечения качества и сохранности продукции является правильно выбранная упаковка и условия расфасовки.

Перспективным и рациональным приемом обеззараживания упаковочных полимерных материалов является их асептическая обработка непосредственно перед расфасовкой продукции.

Под асептической обработкой и упаковкой подразумевается наполнение стерилизованного обычными методами продукта в стерилизованную тару с герметичным запечатыванием в стерильной среде.

В пищевой промышленности ультрафиолетовое излучение используют с целью обеззараживания поверхностей оборудования, упаковки и сырья.

Использование ультрафиолетового излучения как метода подавления патогенной микрофлоры заслуженно считается наиболее эффективным по отношению к химическим методам обеззараживания.

Бактерицидные лампы, излучая ультрафиолетовые лучи, губительно действуют как на патогенную, так и сапрофитную микрофлору. Поэтому их используют для обеззараживания воздуха производственных помещений, складов, бактериологических лабораторий и боксов.

Бактерицидным действием обладает ультрафиолетовое излучение с диапазоном длин волн 205–315 нм, которое проявляется в деструктивно-модифицирующих фотохимических повреждениях ДНК клеточного ядра микроорганизма, что приводит к гибели микробной клетки в первом или последующем поколении [4].

Результатом воздействия ультрафиолетового излучения на микроорганизмы рассматривается, как обеззараживание или снижение общего числа патогенных микроорганизмов в воздушной среде до определенного уровня [5].

В Мурманском Государственном Техническом Университете, на кафедре технологии пищевых производств были проведены опыты по изучению влияния ультрафиолетового излучения на рыбные рубленые полуфабрикаты, выработанные из рыб тресковых пород с добавлением муки амаранта. Проводили санитарно-эпидемиологическое обоснование сроков годности продукции на основании микробиологических исследований образцов продукции в динамике хранения.

Работы проводили в разных условиях:

1. В производственных лабораториях не проводили дезинфекцию, производственный персонал работал без одноразовых перчаток, головных уборов и бахил. Не работала приточно-вытяжная вентиляция (вариант 1).



2. В производственных лабораториях была проведена дезинфекция, производственный персонал работал в одноразовых перчатках, головных уборах и бахилах. Приточно-вытяжная вентиляция работала (вариант 2).

Результаты микробиологических исследований образцов, произведенных по варианту 1, хранившихся при температуре от плюс 2 до плюс 4 °С, предоставлены на рис. 1.

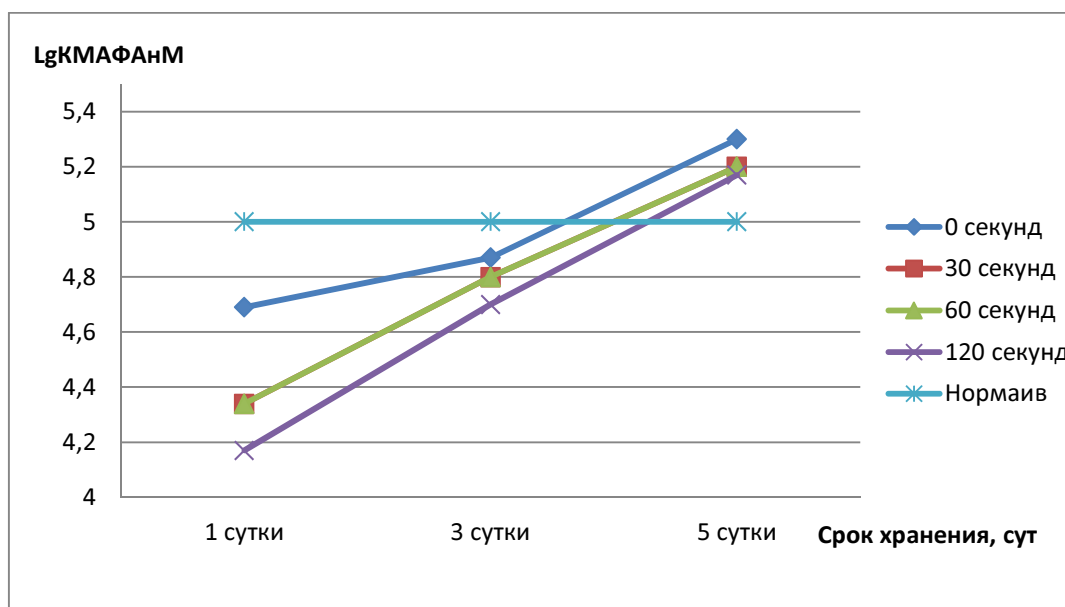


Рисунок 1 – Динамика микробиологических показателей КМАΦАнМ

Результаты микробиологических исследований образцов, произведенных по варианту 2, хранившихся при температуре от плюс 2 до плюс 4 °С, предоставлены на рис. 2.

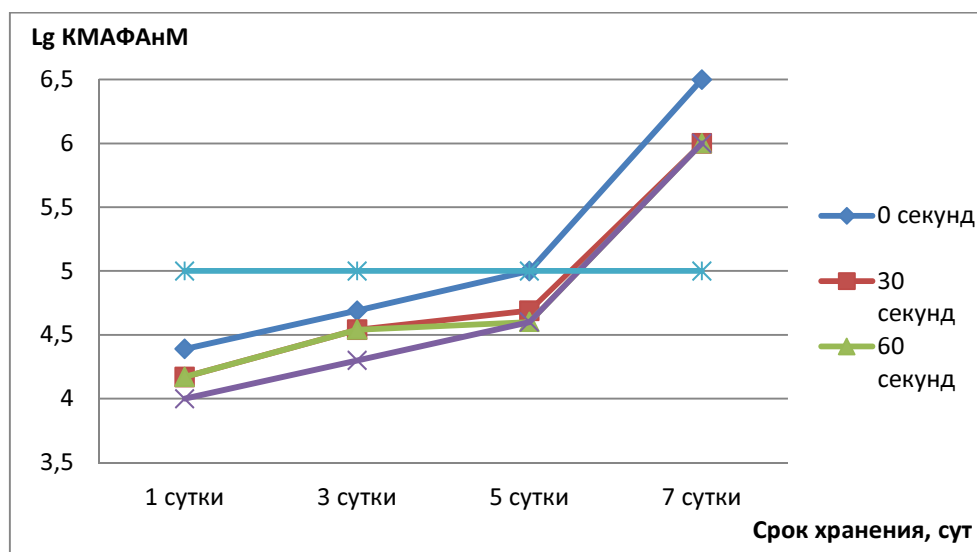


Рисунок 2 – Динамика микробиологических показателей КМАΦАнМ

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что при облучении образцов от 30 до 60 секунд в помещениях с большим количеством факторов риска и в помещениях с меньшим количеством создаются жесткие условия, при которых не наблюдается значительных различий в бактерицидной эффективности опытных образцов.

### **Библиографический список**

1. 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.
2. Доценко, С. М. Кулинарные изделия на основе рыбного комбинированного фарша / С. М. Доценко, О. В. Скрипко, Е. С. Стаценко // Изв. вузов. Пищ. технология. – 2006. – № 1. – С. 63–66.
3. Грибова О. М. Разработка технологии производства рыборастительных рыбных рубленых изделий / О. М. Грибова, И. Э. Бражная, В. В. Корчунов // Вестник МГТУ. – 2015. – № 18. С. 74–79.
4. Р 3.5.1904-04 Использование ультрафиолетового бактерицидного излучения для обеззараживания воздуха в помещениях. – введ. 04.03.04 г. – Изд. офиц. – М. : Изд-во стандартов.
5. МУ 2.3.975-00 "Применение ультрафиолетового бактерицидного излучения для обеззараживания воздушной среды помещений организаций пищевой промышленности, общественного питания и торговли продовольственными товарами".

## **Разработка технологических режимов доведения до степени кулинарной готовности рыбных рубленых полуфабрикатов**

**Бражная И. Э., Грибова О. М., Филющенко Д. А., Иванова Д. А.**  
(г. Мурманск, ФГБОУ ВО "Мурманский государственный технический университет", кафедра технологий пищевых производств)

**Аннотация.** В данной статье приведены режимы доведения до степени кулинарной готовности рыбных рубленых полуфабрикатов с мукой полбы, математическая модель процесса, расчет по нечеткой мере сходства.

**Abstract.** In this article, the regimes of bringing to completion the degree of culinary readiness of fish chopped semi-finished products with flour, a mathematical model of the process, calculation of a fuzzy degree of similarity.

**Ключевые слова:** Рыбные рубленые полуфабрикаты, полуфабрикат высокой степени готовности, путассу, мука полбы, технологические режимы, степень кулинарной готовности, математическая модель, нечеткая мера сходства.

**Key words:** Fish chopped half-finished products, ready-made semi-finished product, blue whiting, flour, technological regimes, degree of culinary readiness, mathematical model, fuzzy measure of similarity.

Рост доходов россиян, приобщение к западному стилю изменяет стереотипы людей о пище. На первый план выходит забота о своем здоровье, стремление к увеличению продолжительности жизни. Из-за быстрого темпа жизни в последнее десятилетие увеличилось число людей, использующих готовые блюда и полуфабрикаты. На прилавках магазинов представлен большой ассортимент такой продукции: котлеты, фрикадельки, наггетсы, крабовые палочки, креветки, кальмары, мидии, морские коктейли. Их легко использовать, они позволяют экономить время на приготовление пищи, не образуют отходов при разделке.

Все большее распространение в диетическом и лечебном питании получают рыбные продукты, в том числе рыборастворимые фарши, обогащенные пищевыми волокнами. При сочетании белков мышечной ткани рыбы с растительным белком увеличивается содержание витаминов, микроэлементов и минеральных веществ, что позволяет использовать эти продукты как многофункциональные [1–5].

Для нахождения оптимальной режима доведения до степени кулинарной готовности рыбных рубленых полуфабрикатов был разработан план двухфакторного эксперимента [6; 7]. Функцией отклика являлась обобщенная численная характеристика качества котлет рыбных  $Y$  [8; 9], включаю-

щая значения органолептических показаний  $Y_1$  [10], значения температуры в геометрическом центре продукта  $Y_2$ , значение потерь массы изделий в процессе термической обработки  $Y_3$ . Варьируемые факторы – температура запекания  $X_1$ , °С, продолжительность запекания  $X_2$ , мин. Факторы, фиксируемые на постоянном уровне: масса рыбного фарша – 67 г, масса пассерованных овощей – 31 г, масса яйца – 10 г, масса полбяной муки – 4 г, масса панировочных сухарей – 4 г.

Исследования проводились на интервале варьирования:

$X_1$  – от 180 до 220, основной интервал варьирования – 10;

$X_2$  – от 10 до 30, основной интервал варьирования – 5.

Измерения величины температуры в центре продукта проводились в трехкратной повторности. В результате измерений было выявлено среднее значение показателей для каждого исследуемого образца.

Матрица планирования эксперимента представлена в табл. 1.

Таблица 1 – Матрица планирования

$X_1$ температура запекания, °С	$X_2$ продолжительность запекания, мин.	$Y_1$ органолептическая оценка, баллы	$Y_2$ значение температуры в центре продукта, °С	$Y_3$ значение потерь массы в процессе запекания, %	$Y$ обобщенная величина качества
Двухфакторный эксперимент					
190	15	3,5	66	9,58	0,708279
210	15	3,7	69	20,70	0,737859
190	25	4,7	88	17,67	0,921889
210	25	4,0	95	36,11	0,697674
"Звёздные" точки					
180	20	3,0	75	10,83	0,710425
220	20	3,8	95	15,63	0,854869
200	30	3,7	96	22,69	0,776176
200	10	3,1	67	18,02	0,695635
Центральные точки					
200	20	5,0	89	14,33	0,992728
200	20	5,0	91	14,40	0,991802
200	20	5,0	90	14,13	1,0

Реализация плана эксперимента и обработка полученных данных позволила получить следующее уравнение регрессии, адекватно описывающее влияние температуры и продолжительности термической обработки на обобщенную численную характеристику качества готового продукта

$$Y = -20,36 + 0,20 \cdot x_1 - 5,01 \cdot 10^{-4} \cdot x_1^2 + 0,10 \cdot x_2 - 2,47 \cdot 10^{-3} \cdot x_2^2. \quad (1)$$

На основании полученных данных построена поверхность отклика, позволяющая проанализировать влияние различных факторов на обобщенный показатель качества продукта, представленная на рис. 1.

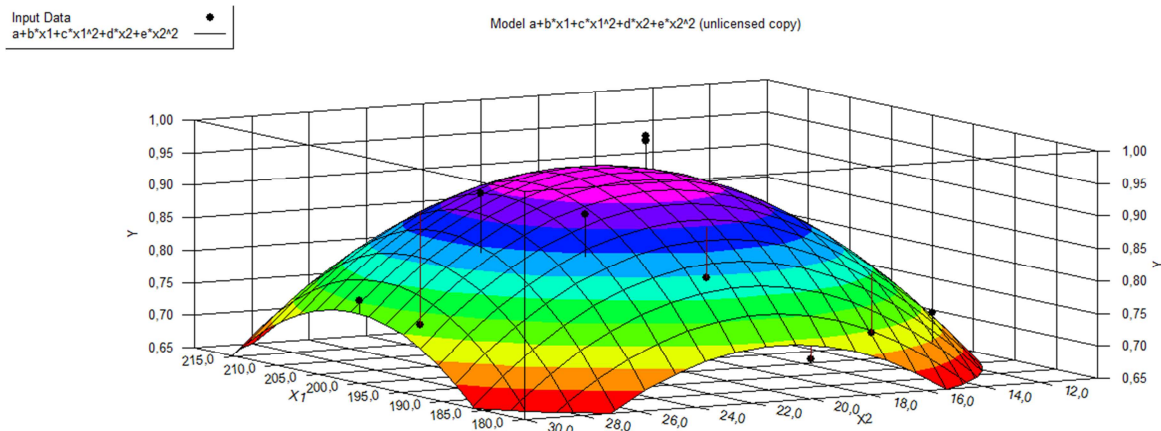


Рисунок 1 – Поверхность отклика

Графическая интерпретация режима доведения до степени кулинарной готовности иллюстрирует область локализации оптимальных значений каждого из факторов: температура термической обработки – 200 °С; продолжительность термической обработки – 21 мин. Соответственно, полученная математическая модель подтверждает правильность выбора центрального образца. Проведенный эксперимент показал, что увеличение продолжительности запекания замороженных рыбных полуфабрикатов в пароконвектомате на одну минуту не влияет в значительной степени на органолептические показатели продукта.

Таким образом, используя полученное уравнение регрессии, можно прогнозировать общий уровень качества готового продукта в зависимости от режима доведения замороженных полуфабрикатов до степени кулинарной готовности.

При разработке режима термической обработки замороженных полуфабрикатов высокой степени готовности с использованием инновационной технологии "Sous-vide" использовали расчет по нечеткой мере сходства.

В ходе работы были разработаны 4 режима доведения рыбного рубленого полуфабриката высокой степени готовности до температуры подачи. Характеристика режимов приведена в табл. 2. В процессе исследований определяли органолептические показатели готового продукта и температуру в геометрическом центре.

По результатам органолептических исследований наиболее высокие дегустационные оценки получили образцы продукции, изготовленные по ре-

жимам номер три и номер четыре. При этом изделие остается сочным и достигает степени кулинарной готовности, поверхность золотистого цвета.

Таблица 2 – Характеристика тепловых режимов и результаты исследований готового продукта

№	Температура, °С	Время воздействия, мин.	Органолептические показатели
1	190	18	Изделие доготовлено. Цвет подгоревших панировочных сухарей, имеет трещины на поверхности, сильно пересушена
2	200	15	Изделие доготовлено. Цвет подгоревших панировочных сухарей, пересушена. При разрезании крошится
3	210	12	Изделие доготовлено. Золотистая корочка немного пересушена, при разрезе ломается, консистенция мягкая. Изделие сочное
4	220	10	Изделие доготовлено. Золотистая корочка, в меру обезвоженная. Консистенция сочная, мягкая

Для установления оптимального теплового режима доведения рыбного рубленого полуфабриката высокой степени готовности до температуры подачи был использован метод расчета нечетких мер сходства всей совокупности оценок органолептических показателей продукта с заданной эталонной совокупностью [11]. По пятибалльной системе были оценены четыре параметра качества готовых изделий: вкус, внешний вид, запах, консистенция. Минимальным значением для этих параметров является один, максимальным – пять.

В табл. 3 приведены значения идентичных обобщенных оценок, суммарной и среднеарифметической.

Таблица 3 – Результаты расчета нечеткой меры сходства

Органолептические показатели продукта, балл				Σ, суммарная оценка, балл	Среднеарифметическая оценка, балл	Обобщенная оценка (среднегеометрическая), балл	Нечеткая мера сходства, $\mu_{\Sigma}$
Внешний вид, А	Вкус, В	Запах, С	Консистенция, D				
3,3	4	3	2,5	12,8	3,2	3,13	0,08
4	4	3	3	14	3,5	3,45	0,14
4,67	5	5	4,5	19,17	4,79	4,786	0,80
4,67	5	5	5	19,67	4,92	4,915	0,92

Исходя из полученных результатов, было принято решение применять тепловой режим номер четыре, нечеткая мера сходства  $\mu$  оценок экспертов которого ближе остальных к единице. При этом готовая продукция по всем

рассматриваемым показателям имеют наивысшие баллы органолептической оценки.

### **Библиографический список**

1. Григоренко, С. Н. Рыборастительные фарши как многофункциональные продукты питания / С. Н. Григоренко, Т. Н. Эксузьян ; Кубан. гос. технолог. ун-т // Изв. вузов. Пищ. технология. – 2004. – № 2-3. – С. 126–127.
2. Каленик, Т. К. Комбинированные продукты для здорового питания / Т. К. Каленик, С. М. Доценко, Д. В. Купчак // Пищевая промышленность. – 2012. – № 7. – С. 65–67.
3. Доценко, С. М. Кулинарные изделия на основе рыбного комбинированного фарша / С. М. Доценко, О. В. Скрипко, Е. С. Стаценко // Изв. вузов. Пищевая технология. – 2006. – № 1. – С. 63–66.
4. Грибова О. М. Технология рыбных рубленых изделий с мукой амаранта из малорентабельных объектов промысла Северного бассейна / О. М. Грибова, И. Э. Бражная, В. В. Корчунов // Рыбное хозяйство. – 2015. – № 1. – С. 116–119.
5. Грибова О. М. Разработка технологии производства рыборастительных рубленых изделий / О. М. Грибова, И. Э. Бражная, В. В. Корчунов // Вестник МГТУ. – 2015. – Т. 18, № 1. – С. 74–79.
6. Адлер, Ю. П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю. П. Адлер, Е. В. Маркова, Ю. В. Грановский. – М. : Наука, 1976. – 280 с.
7. Решетников, М. Т. Планирование эксперимента и статистическая обработка данных : учеб. пособие / М. Т. Решетников. – Томск : изд-во Томс. Гос. ун-та систем управления и радиоэлектроники, 2000. – 200 с.
8. 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
9. 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.
10. Анализ терминологии сенсорной оценки рыбных продуктов / Т. М. Сафронова [и др.] // Рыб. хоз-во. – 1975. – № 5. – С. 63–66.
11. Кутина, О. И. Методологические основы создания продуктов питания с заданными потребительскими свойствами из малоценных океанических рыб: дис. канд. техн. наук: 05.18.15 / О. И. Кутина. – Москва, 2006. – 442 с.

## **Влияние ультрафиолетового облучения на сроки годности соусов из растительного сырья Кольского полуострова**

**Бражная И. Э., Чернявская А. С., Алексейкова И. Г., Тифанюк А. В., Судак С. Н.** (г. Мурманск, ФГБОУ ВО "Мурманский государственный технический университет", кафедра технологий пищевых производств)

**Аннотация.** Изложена информация о производстве соуса из ягод брусники и яблочного пектина. Предоставлены маркетинговые исследования соусов. Изучены свойства пектина и его влияние на консистенцию соуса. Проанализировано влияние ультрафиолетового облучения на продукты питания. Рассчитано оптимальное время облучения.

**Abstract.** The information on production of sauce from berries of cowberry and apple pectin is presented. Marketing researches of sauces are given. The properties of pectin and its effect on the consistence of sauce are studied. The influence of ultraviolet irradiation on food products is analyzed. The optimal irradiation time is calculated.

**Ключевые слова:** брусника, сладкие соусы, пектин, ультрафиолетовое облучение, бактерицидная эффективность.

**Key words:** cowberry, sweet sauces, pectin, ultraviolet irradiation, bactericidal efficacy.

Соус – компонент блюда, имеющий различную консистенцию, используемый в процессе приготовления блюда или подаваемый к нему для улучшения органолептических показателей. Из-за содержания в данном продукте экстрактивных, ароматических и вкусовых веществ, которые способны стимулировать секрецию пищеварительных желез, соусы возбуждают аппетит и способствуют лучшему усвоению блюда [1]. Хорошо приготовленный и правильно подобранный к основному продукту и гарниру соус делает блюдо более привлекательным, ароматным и сочным.

Данная работа посвящена разработке технологии брусничного соуса без консервантов с использованием ультрафиолетового облучения, с целью увеличения сроков годности.

На начальном этапе исследований было проведено маркетинговое исследования ассортимента соусов в супермаркетах "Евророс" и "Окей" (рис. 1).

Исследования показали, что горчицы и майонеза 27,7 %, томатных соусом 18,5 %, соевых соусов 15 %, заправок и маринадов 15 %, острых соусов 12,3 %, кисло-сладких соусов 7,7 %, сладких соусов 3,8 %.

Для увеличения сроков годности и замедления роста бактерий, а также обмен веществ в них в пищевых продуктах используют консерванты. Для консервантов имеет место чёткая зависимость доза-действие. По этой причине консервант следует добавлять в достаточной концентрации. Из наибо-



лее часто используемых при изготовлении соусов консервантов можно выделить следующие:

Бензоат натрия (Sodium Benzoate) – соединение бензойной кислоты. Бензоат натрия зарегистрирован как пищевая добавка с кодом E-211. Этот консервант обладает свойствами антибиотика и усилителя цвета, но при использовании в рекомендуемых дозировках влияния на органолептические показатели не оказывает.

Сорбиновая кислота (E-200) – вещество, содержащееся в соке рябины и обладающее эффективным антимикробным действием, оно подавляет рост большинства микроорганизмов, в частности, таких как плесени или дрожжевые грибы [2].

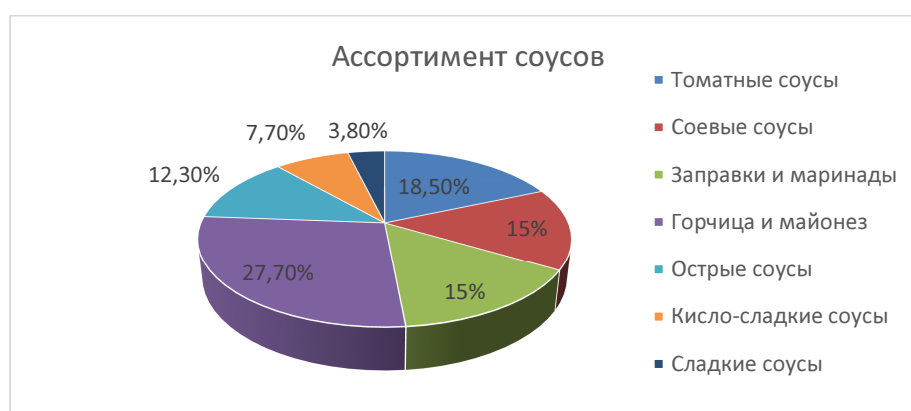


Рисунок 1 – Диаграмма маркетинговых исследований ассортимента соусов в супермаркетах "Окей" и "Евророс"

К сожалению, консерванты не всегда полезны для организма, а соусы без них, исходя из маркетингового анализа, теряют свою актуальность. Маркетинговые исследования ассортимента соусов с консервантом и без консервантов представлены на рис. 2.



Рисунок 2 – Диаграмма маркетинговых исследований ассортимента соусов с консервантом и без консервантов

Из полученных данных, можно сделать вывод, что разработка сладкого соуса без консерванта является актуальной.

Большую группу природных пищевых добавок образуют стабилизаторы, загустители и гелеобразующие агенты, вещества под индексами E 401-E 449 и их смеси. Это всем известные желатин, крахмалы, агар и агароподобные вещества, пектины, каррагинаны, камеди и т. п.

Загустители – это вещества, которые повышают вязкость пищевых продуктов, предоставляют возможность получить блюда нужной консистенцией, улучшают и сохраняют структуру пищевых продуктов, а также дают при этом положительное влияние на вкусовые качества [3].

В качестве загустителя для соуса брусничного был использован яблочный пектин.

Пектин – порошок без запаха, от светло-кремового (цитрусовый пектин) до коричневого (яблочного) цвета.

Поступая в организм, пектин выполняет двойную функцию: во-первых, выводит вредный холестерин, токсины и канцерогены; во-вторых, обеспечивает ткани глюкозой, что понижает риск развития сердечно-сосудистых заболеваний, сахарного диабета и рака [4].

Для изучения свойств пектина для соуса были разработано две технологии, которые различались по способу внесения пектина в полуфабрикат. Определение качества соуса производилось методом органолептической оценки. Для достижения оптимального показателя консистенции был проведен ряд экспериментов для изучения влияния количества добавляемого пектина на вязкость соуса.

Зависимость показателя кинематической вязкости, измеренной с помощью вискозиметра, от количества вносимого пектина предоставлен на рис. 3.

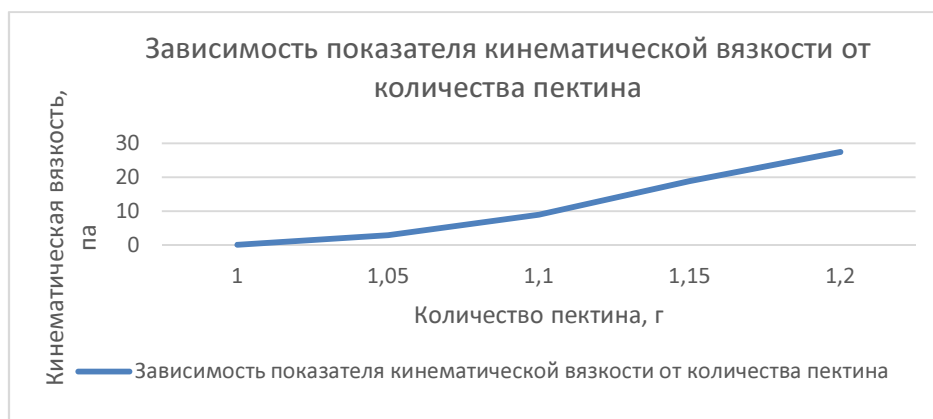


Рисунок 3 – Зависимость показателя кинематической вязкости от количества пектина

Для создания модели соуса был проведен ряд экспериментов, в котором прослеживалось изменение органолептических показателей в зависимости от добавления пектина и лимонной кислоты.

В рецептуру соуса наряду с пектином вводили лимонную кислоту, которая в большей степени влияет на вкус и цвет, чем на консистенцию готового продукта, поэтому для определения близкого к оптимальному композиционного состава соуса был разработан план двухфакторного эксперимента. Функцией отклика являлась обобщенная численная характеристика качества брусничного соуса  $Y$ , включающая значения кинематической вязкости  $Y_1$  в Па и величина органолептической оценки  $Y_2$  в баллах. Варьируемые факторы – количество пектина  $X_1$ , г, количество лимонной кислоты  $X_2$ , г.

Факторы, фиксируемые на постоянном уровне: масса полуфабриката – 38 г; масса сахара – 12 г.

Исследования проводились на интервале варьирования:

$X_1$  – от 1 до 5, основной интервал варьирования – 1;

$X_2$  – от 0,08 до 28, основной интервал варьирования – 1.

Измерения величины кинематической вязкости и органолептической оценки проводили в трехкратной повторности. В результате измерений было рассчитано среднее значение показателей для каждого исследуемого образца. Статистическая обработка результатов проводилась методом нелинейной регрессии с помощью компьютерной программы Datafit 9.0 [5, 6].

В результате было установлено, что на 100 г полуфабриката соуса рекомендуется брать 3 % пектина и 1,2 % лимонной кислоты.

В ходе исследований было отмечено, что после доведения готового соуса до кипения, пектин теряет свои свойства как загуститель, вследствие чего консистенция соуса остается жидкой. С целью увеличения сроков годности без использования дополнительных консервантов готовый соус подвергался ультрафиолетовому облучению.

Ультрафиолетовое облучение – один из нехимических методов дезинфекции, оно убивает все известные микроорганизмы, которые могут привести к порче пищевых продуктов, включая бактерии, вирусы, плесень и дрожжи. В отличие от других методов дезинфекции облучение ультрафиолетом не приводит к образованию токсинов, разного рода остатков, не изменяет химический состав продукта и не влияет на органолептические показатели, что было доказано экспериментально [7].

Облучение соуса, изготовленного лабораторией с высокими уровнями риска, осуществляли с помощью УФ лампы, подвешенной к стене при по-

стоянном перемешивании средней интенсивности в течении 30 секунд, 1 минуты и 2-х минут. Применяли так называемое объемное облучение.

Готовые образцы подвергались ультрафиолетовому облучению и отправлялись на микробиологические испытания. Микробиологические испытания проводились по стандартным методикам в Центре исследований сырья и продукции кафедры ТПП МГТУ.

В ходе исследований было установлено, что показатель КМФАНМ опытных облученных образцов увеличивается плавно, и на 30-е сутки не достигает допустимого нормативного значения. При этом обработка соусов УФ облучением позволяет снизить показатель КМФАНМ по сравнению с контрольным образцом в несколько раз, отмечено пролонгированное действие облучения по сравнению с базовым образцом, но не установлено влияния продолжительности облучения в интервале от 30 сек до 2 мин на динамику показателя КМФАНМ.

В процессе работы рассчитывалась бактерицидная эффективность. Бактерицидная эффективность – оценка уровня снижения микробной обсемененности воздушной среды или поверхностей в результате воздействия ультрафиолетового излучения [8]. В нашем случае она составила для всех образцов 89,9 %.

Нормативные показатели объемной бактерицидной дозы при  $J = 99,9 \%$  и рассчитанное нормативное время облучения предоставлены в табл. 1.

Таблица 1 – Нормативная объемная бактерицидная доза и время облучения

Вид микроорганизма	$H_v$ , Дж/м <sup>2</sup>	$t_{\text{норм}}$ , сек
<i>Salmonella</i>	886	2
<i>Clostridium</i>	1 283	3
<i>Staphylococcus aureus</i>	385	1
<i>E. Coli</i>	385	1

Исходя из полученных расчетов и результатов микробиологических исследований, можно сделать вывод, что для достижения требуемой бактерицидной эффективности время экспозиции составляет 3 секунды.

Таким образом, в ходе работы были произведены маркетинговые исследования соусов, изучены свойства яблочного пектина, разработана рецептура соуса брусничного, изучено влияние ультрафиолетового облучения на органолептические и микробиологические показатели готового продукта, произведен расчет времени облучения, достаточного для гибели патогенной микрофлоры.

### **Библиографический список**

1. Бычкова, Е. С. Разработка новых видов соусов функционального назначения на основе местного растительного сырья : автореф ... канд. технических наук: 06.18.11 / Е. С. Бычкова ; Кемеровский технолог. Институт. – Кемерово, 2011 – 19 с.
2. Ташкевич, С. Н. Разработка технологии пресервов из малосозревающих гидробионтов : диссертация ... канд. технических наук : 05.18.04 / С. Н. Ташкевич ; Мурман. гос. техн. ун-т. – Мурманск, 2008. – 234 с.
3. Смирнова, Е. И. Научно-методическое обоснование организации санитарно-эпидемиологического надзора за качеством и безопасностью питания в лечебно-профилактических учреждениях : диссертация ... канд. мед. наук : 14.02.01 / Е. И. Смирнова; ГОУВПО "Санкт-Петербургская государственная медицинская академия". – Санкт-Петербург, 2011. – 149 с. : ил.
4. Пищевая биотехнология продуктов из сырья растительного происхождения : учебник / О. А. Неверова, А. Ю. Просеков, Г. А. Гореликова, В. М. Позняковский. – М. : ИНФА-М, 2014. – 318 с. + Доп. материалы [Электронный ресурс ; Режим доступа <http://www.znaniyum.com>]
5. Адлер, Ю. П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю. П. Адлер, Е. В. Маркова, Ю. В. Грановский. – М. : Наука, 1976. – 280 с.
6. Решетников, М. Т. Планирование эксперимента и статистическая обработка данных : учеб. пособие / М. Т. Решетников. – Томск : изд-во Томс. Гос. ун-та систем управления и радиоэлектроники, 2000. – 200 с.
7. Ермолаева, Е. О. Экспериментальное обоснование и практическая реализация разработки и обеспечения качества специализированных пищевых продуктов : диссертация ... доктора технических наук : 05.18.15 / Е. О. Ермолаева ; ГОУВПО Кемеровский технологический институт пищ. пром.".- Кемерово, 2013. – 327 с. : ил.
8. Р 3.5.1904-04 Использование ультрафиолетового бактерицидного излучения для обеззараживания воздуха в помещениях. – Взамен 3.1.683-98 ; введ. 2004-03-04. – Москва : Стандартиформ, 2004. – 24 с.

## **Анализ потребительских предпочтений населения города Мурманска в отношении обогащенных продуктов питания**

**Бражная И. Э., Тифанюк А. В.** (г. Мурманск, ФГБОУ ВО "Мурманский государственный технический университет", кафедра технологий пищевых производств)

**Аннотация.** Представлен анализ потребительских предпочтений населения города Мурманска в отношении обогащенных продуктов питания. Определена актуальность использования рыбной костной муки для обогащения продуктов питания органическим кальцием и фосфором.

**Abstract.** The analysis of consumer preferences of the population of the city of Murmansk regarding enriched food products is presented. The urgency of using fish bone meal for enriching food with organic calcium and phosphorus has been determined.

**Ключевые слова:** Обогащенные продукты, легкоусвояемые кальций и фосфор. маркетинговое исследование, продукция функционального назначения, метод опроса.

**Key words:** Enriched products, easily digestible calcium and phosphorus, marketing research, production of functional purpose, method of interrogation.

В условиях современного ритма жизни далеко не каждый городской житель может назвать своё питание сбалансированным и правильным. С каждым годом у потребителя все больший интерес вызывают продукты, способные не только обеспечивать поступление энергии, но и оказывать положительное воздействие на организм. Неуклонно растет интерес к продуктам функционального питания, обогащенным витаминами и минералами. В рыбной промышленности очень актуально стоит вопрос утилизации отходов от разделки на пищевые цели. Кости рыб могут служить источником органического кальция и фосфора, что актуально определенных групп населения и в геронтологическом питании [1–4]. Целью данной работы явилось проведение анализа потребительских предпочтений населения г. Мурманск в отношении обогащенных продуктов питания. В соответствии с целью исследования были определены следующие задачи:

– изучение степени осведомленности населения о влиянии качества пищи на общее состояние организма, их заинтересованность в сбалансированном питании и поддержании здоровья;

– анализ уровня информированности в отношении обогащенных пищевых продуктов и выявление частоты потребления вышеуказанной группы продуктов;

– определение готовности к потреблению новых пищевых продуктов, обогащенных минеральными веществами.

Объектом проведенного исследования выступали ответы респондентов на вопросы анкеты. В проведенном социологическом исследовании приняли участие 50 респондентов в возрасте от 20 до 55 лет. На рис. 1 показано распределение участников анкетирования по возрастным группам.

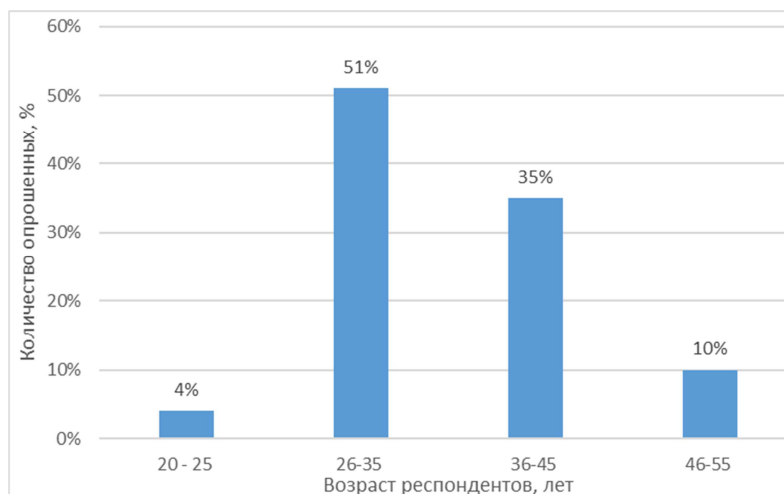


Рисунок 1 – Распределение участников анкетирования по возрастным группам

На вопрос: "Можете ли Вы назвать Ваше питание правильным, сбалансированным" превалирующая часть опрошенных дала отрицательный ответ. Только 22 % респондентов считают своё питание правильным (рис. 2). Очевидно, большинство респондентов ввиду всё ускоряющегося темпа современной жизни не имеют возможности соблюдать режим питания, контролировать сбалансированность и полноценность своего рациона.



Рисунок 2 – Распределение ответов на вопрос "Можете ли Вы назвать Ваше питание правильным, сбалансированным"

На вопрос "Что такое обогащенные продукты?" подавляющее большинство респондентов дали верный ответ. Была предоставлена возможность выбрать несколько вариантов ответов. С небольшим отрывом лидирующую позицию занял вариант "продукты с добавлением витаминов". Затруднились ответить на поставленный вопрос лишь 5 анкетированных, что составило 10 % всех респондентов. И только 1 человек дал неверный ответ "продукты, приготовленные по оригинальной/новой рецептуре". Полученные данные свидетельствуют о высоком проценте осведомленности потребителей о продуктах, обогащенных витаминами и минеральными веществами (рис. 3).



Рисунок 3 – Распределение ответов на вопрос "Что такое обогащенные продукты"?  
Допускался выбор нескольких вариантов ответа

Целью следующего этапа исследования было определение частоты употребления обогащенных продуктов питания. На рис. 4 продемонстрировано распределение ответов на вопрос "Как часто Вы употребляете обогащенные продукты". Только 14 % опрошенных регулярно потребляют продукты с добавлением полезных микронутриентов и 72 % приобретают данные продукты редко, от случая к случаю. Высокий процент ответивших "редко" и "никогда", на наш взгляд, свидетельствует о скудном ассортименте обогащенных продуктов и недостатке информации об их воздействии на организм. Что, в свою очередь, говорит о необходимости повышения осведомленности населения о пользе обогащенных продуктов и расширении их ассортимента.

Интересно распределение ответов на вопрос: "Что бы Вы предпочли для поддержания необходимого уровня минералов в организме?" (рис. 5). Примерно треть опрошенных (35 %) предпочитают употребление витамин-



ных комплексов и БАД. Такое же количество опрошенных сделали выбор в пользу обогащенных продуктов.



Рисунок 4 – Распределение ответов на вопрос "Употребляете ли Вы продукты, обогащенные витаминами и / или минеральными веществами"



Рисунок 5 – Ответы на вопрос "Что бы Вы предпочли для поддержания необходимого уровня минералов в организме?"

Для изучения частоты потребления продуктов, являющихся основными источниками легкоусвояемого кальция, были заданы следующие вопросы: "Как часто Вы употребляете молоко и молочные продукты?", "Как часто Вы употребляете рыбу и морепродукты?", "Как часто Вы употребляете бобовые?". На рис. 6 продемонстрировано распределение ответов респондентов в последовательности "молоко и молочные продукты – рыба и морепро-

дукты – бобовые". Так, почти половина опрошенных употребляет молоко и молочные продукты всего 2–3 раза в неделю. Бобовые, которые являются богатым источником кальция, респонденты употребляют крайне редко. Также в пользу скудности рациона говорит редкое употребление рыбы и морепродуктов. Практически половина (44 %) опрошенных употребляют рыбу и морепродукты 1-2 раза в месяц. Исходя из полученных данных можно сделать вывод о вероятной необходимости дополнительного потребления кальция. Рекомендуемая суточная норма потребления этого макроэлемента варьируется в зависимости от возрастной категории, а также мнения медицинских сообществ разных стран мира. Так, для взрослого человека 19–50 лет рекомендуемая суточная доза составляет 800–1 000 мг, и должна быть увеличена для детей и подростков 9–18 лет, беременных и кормящих женщин, пожилых людей. Проживание в условиях Крайнего Севера увеличивает риск развития дефицита витамина D, что также отрицательно влияет на усвоение кальция.

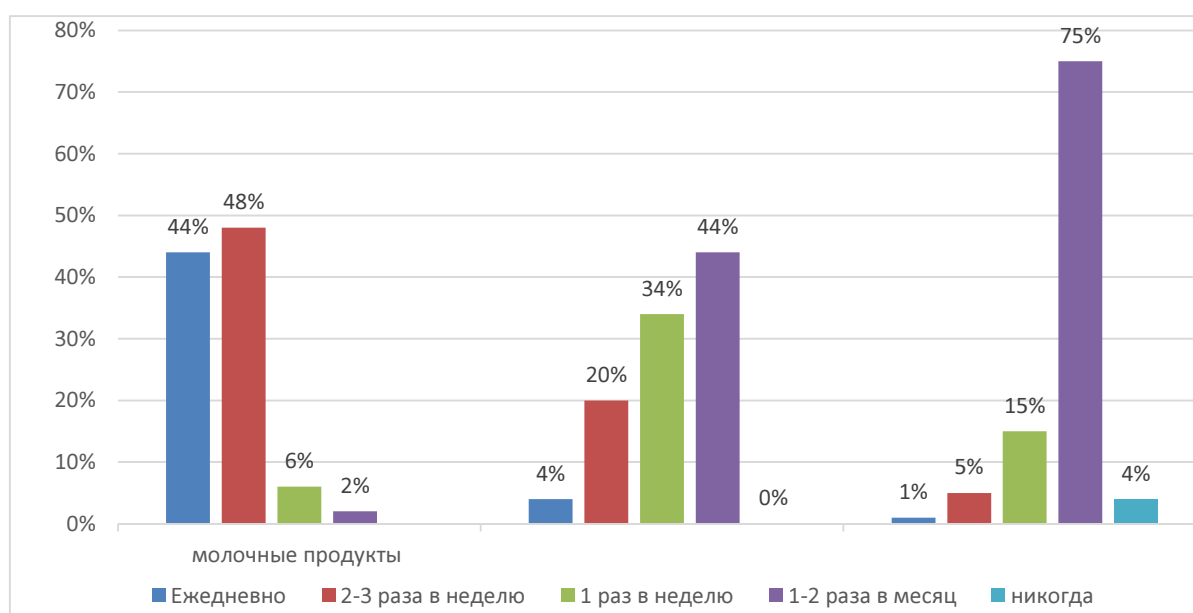


Рисунок 6 – Предпочтения респондентов по частоте потребления пищевых продуктов

На следующем этапе исследования с целью выявления дополнительных источников витаминов и микроэлементов был задан вопрос: "Принимаете ли Вы витаминные комплексы, БАД и как часто?" (рис. 7). По данным приведенной диаграммы можно заключить, что 12 % респондентов не употребляют каких-либо витаминных комплексов и БАД, столько же опрошенных (12 %) принимают какие-либо добавки строго по назначению врача. Лидирующую позицию занял ответ "1-2 раза в год", что, в целом, говорит о за-

интересованности населения в поддержании здоровья и профилактике заболеваний. Однако, согласно данным многочисленных исследований для поддержания здоровья и нормальной жизнедеятельности человеку необходимо регулярное поступление микронутриентов.

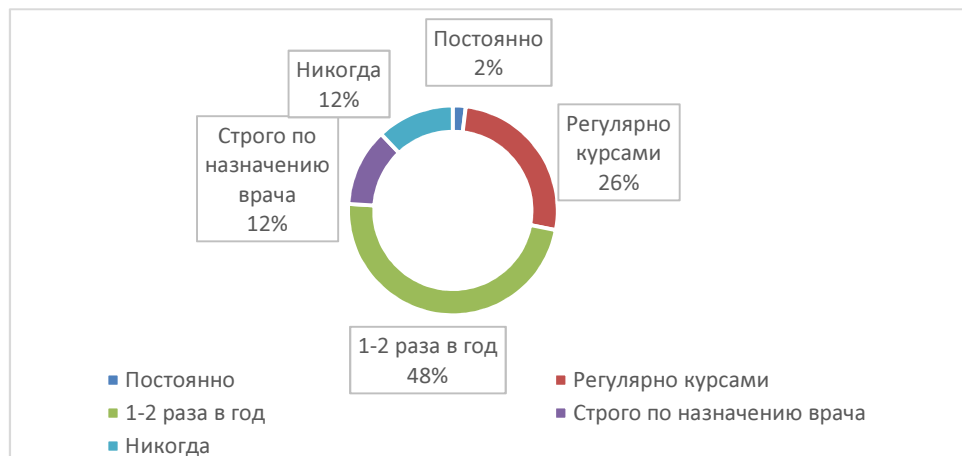


Рисунок 7 – Частота потребления витаминных комплексов и БАД

Несмотря на относительно высокий процент осведомленности о пользе обогащенных продуктов питания, проведенное анкетирование продемонстрировало низкий уровень потребления данной группы продуктов населением г. Мурманска. Также, стоит отметить скудность рациона и недостаточное потребление молочных продуктов, бобовых, рыбы и морепродуктов. Таким образом, разработка и реализация новых продуктов питания, обогащенных витаминами и минеральными веществами, а также их популяризация является актуальной и целесообразной задачей.

### Библиографический список

1. Помоз А. С. Состав и свойства отходов от переработки массовых промысловых рыб Дальневосточного бассейна // Научные труды Дальрыбвтуза. 2012. Т. 25. С. 116–122.
2. Самойлова Д. А., Цибизова М. Е. Вторичные ресурсы рыбной промышленности как источник пищевых и биологически активных добавок // Вестник АГТУ. Сер. Рыбное хозяйство. 2015. № 2. С. 129–136.
3. Боева Н. П. Технология рыбы и рыбных продуктов. Кормовые продукты из водных биологических ресурсов : учеб. пособие. – М. : Изд-во ВНИРО, 2008. 118 с.
4. Биотехнология гидробионтов : [монография] / О. Я. Мезенова, В. П. Терещенко, Н. Т. Сергеева, Н. С. Байдалинова, А. С. Лысова, Г. Е. Степанцова. Калининград : Изд-во КГТУ, 2006. 461 с.

## **Изучение влияния хитозан-белкового комплекса на качественные характеристики рыбных рубленых изделий**

**Бражная И. Э., Тришина Н. А., Иванова Д. А.** (г. Мурманск, ФГБОУ ВО "Мурманский государственный технический университет", кафедра технологий пищевых производств)

**Аннотация.** Представлены результаты влияния хитозан-белкового комплекса на качественные характеристики рыбных рубленых изделий. Изучены влияние композиционного состава котлет рыбных на массовую долю жира в готовом продукте, зависимость pH среды полуфабриката от вносимого в хитозан-белковую смесь количества творога.

**Abstract.** The results of the influence of the chitosan-protein complex on the qualitative characteristics of fish chopped products are presented. The influence of the composition of fish cutlets on the mass fraction of fat in the finished product, the dependence of the pH of the medium of the semi-finished product on the amount of cottage cheese introduced into the chitosan-protein mix, was studied.

**Ключевые слова:** Рыбные рубленые изделия, хитозан-белковый комплекс, массовая доля жира в готовом продукте, pH среды полуфабриката.

**Key words:** Fish chopped products, a chitosan-protein complex, the mass fraction of fat in the finished product, the pH of the medium of the semi-finished product.

Питание населения является важнейшей социальной проблемой. Ухудшение экологического состояния среды обитания и климатические особенности Кольского полуострова создают необходимость для разработки новых пищевых продуктов, которые способствуют минимизации недостатка в незаменимых компонентах пищи, таких как полноценный белок, витамины, минеральные элементы и пищевые волокна, у населения региона [1; 2].

Общемировой тенденцией в решении этой проблемы является включение в повседневный рацион населения традиционных продуктов обогащённых наиболее недостающими в данном регионе нутриентами. Создаются аналоги обычных продуктов, либо новые продукты сложного многокомпонентного состава, в которых контролируется не только энергетическая ценность и содержание основных макронутриентов, но и биологическая ценность, корректирующая недостатки рациона отдельных регионов и групп населения [3]. Хитозан обладает широким спектром химических, биологических свойств, обуславливающих возможность его дальнейшего применения. Проведенные исследования показали уникальные сорбционные свойства хитозана, а также выявили одинаковую способность связывать как гидрофильные, так и гидрофобные соединения. Учитывая способность хитозана

к образованию коллоидных растворов в кислой среде, в научной работе разработан хитозан-белковый комплекс, полученный при соединении обезжиренного творога с процентным содержанием влаги не более 80 % и пищевого хитозана. Соединение хитозана с творогом позволило также обеспечить высокую формующую способность полуфабриката и высокие потребительские свойства готового продукта. Триптофан – ароматическая аминокислота, которую организм человека не может синтезировать и получает только с пищей. В организме человека триптофан способствует выработке гормона мелатонина, который влияет на эмоциональное состояние и качество сна организма человека, иммунитет. В работе Дарьевой Д. А. было установлено, что концентрация ароматических аминокислот в твороге незначительно больше, чем в мясе трески [4]. Таким образом, его целесообразно использовать в комплексе с рыбным сырьем для обогащения триптофаном. На кафедре технологий пищевых производств МГТУ в 2009 г. была разработана технология производства котлет рыбных с применением хитозана. Основными объектами исследований были выбраны фарш рыб семейства тресковых, творог обезжиренный с массовой долей жира не более 1,8 %; хитозан пищевой, произведенный на базе Полярного научно-исследовательского института морского рыбного хозяйства и океанографии имени Н. М. Книповича [5].

В ходе дальнейшей работы по данной теме было исследовано влияние композиционного состава котлет рыбных на массовую долю жира в готовом продукте при постоянном значении времени выдерживания хитозан-белковой смеси  $X_3$ , равного 12 часам. Результаты представлены на рис. 1.

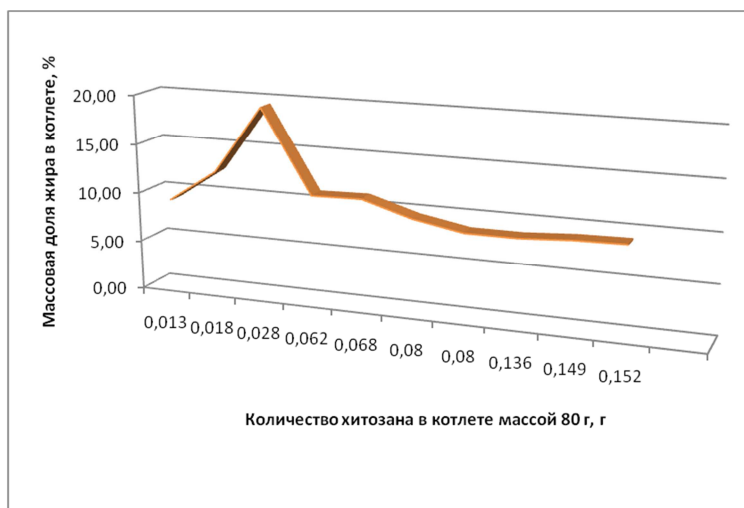


Рисунок 1 – Зависимость массовой доли жира в готовом продукте от количества хитозана

Согласно полученным данным, при внесении сухого хитозана в полуфабрикат до 0,028 г на готовое изделие массой 80 г наблюдается резкое уве-

личение массовой доли жира в готовом продукте. У образца с содержанием сухого хитозана 0,028 г наблюдается наивысшее содержание жира (19,31 %). При внесении сухого хитозана в количествах от 0,028 г до 0,062 г наблюдается резкое снижение массовой доли жира в готовом продукте. Наименьшая массовая доля жира 8,58 % отмечена у образцов с содержанием сухого хитозана 0,08 г и 0,136 г. Таким образом, при увеличении количества вводимого в продукт хитозана более 0,028 г, способность его удерживать жиры значительно снижается. Согласно уравнения регрессии [5], рекомендованное количество хитозан-белкового комплекса составляет 15 % к массе нетто готового продукта, количество сухого хитозана при этом составит 0,08 г, массовая доля жира при этом составляет 8,58 %. Снижение содержания массовой доли жира при внесении сухого хитозана больше 0,028 г должно оказать положительное влияние на здоровье человека, так как в ходе обжаривания котлет за счет реакций окисления и полимеризации масла образуются первичные и вторичные продукты окисления, которые имеют общепризнанное канцерогенное действие на здоровье человека.

Одним из параметров, определяющих свойства растворов хитозана и его способность к гелеобразованию является рН среды. Для создания оптимальных условий гелеобразования хитозана и формообразующей способности полуфабриката, в работе проводили соединение хитозана с творогом обезжиренным. В ходе исследований была изучена зависимость рН среды полуфабриката от вносимого в хитозан-белковую смесь количества творога. Время выдерживания хитозан-белковой смеси составляло 12 ч. Результаты представлены на рис. 2.

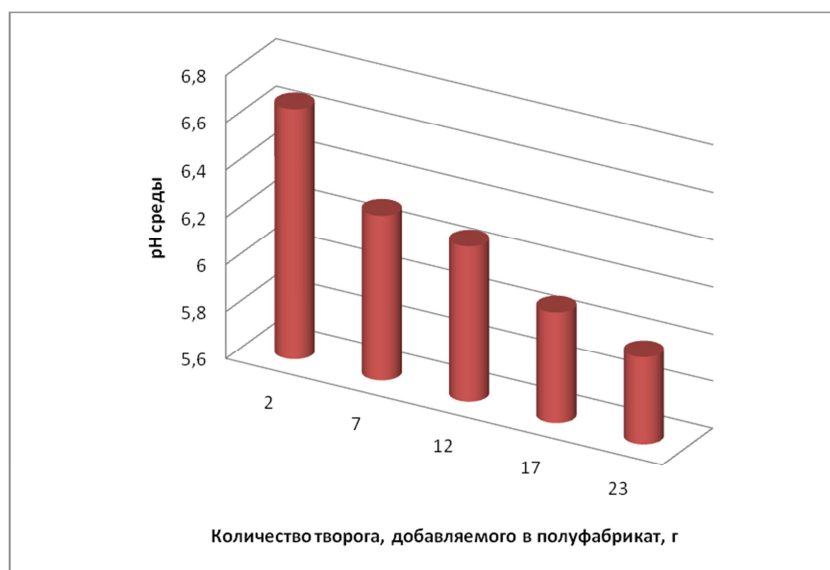


Рисунок 2 – Зависимость рН среды от количества творога в полуфабрикате

Согласно полученной гистограмме можно свидетельствовать о сдвиге реакции среды в кислую сторону при добавлении творога в количестве 23 г и более на массу полуфабриката 90 г, что существенно увеличивает способность хитозана с заданными характеристиками к гелеобразованию. При внесении в полуфабрикат творога больше 12 г на готовое изделие массой 80 г отмечается появление кисловатого привкуса.

### **Библиографический список**

1. Абрамова, А. С. Перспективные технологии новых видов рыбной продукции / А. С. Абрамова, Т. М. Недосекова // Пищ. пром-сть. – 2004. – № 3. – С. 19–22.
2. Гроховский, В. А. Разработка новых технологий из малорентабельных видов рыб Северного Бассейна / В. А. Гроховский // Рыб. пром-сть. – 2004. – № 3. – С. 24–25.
3. Бараненко, Д. А. Продовольственная безопасность и импортозамещающие технологии на основе хитозана / Д. А. Бараненко // Социально-экономические проблемы развития России и процессы глобализации: потенциал возможного : сб. науч. трудов. – СПб. : Институт бизнеса и права, 2007. – 83 с.
4. Дарьева, Д. А. Биологические функции аминокислоты триптофан / Д. А. Дарьева // Сборник тезисов студенческой научно-технической конференции, (Мурманск, 17 апр. 2014 г.) В 2 т. Т. 1 / Федер. Агентство по рыболовству, ФГБОУ ВПО "Мурман. гос. техн. ун-т". – Мурманск : Изд-во МГТУ, 2014. – С. 117–120.
5. Бражная, И. Э. Разработка технологии и научно-обоснованных рецептур и режимов производства вторых горячих блюд из рыбы / И. Э. Бражная, М. Э. Осминина // Инновации в науке и образовании – 2009 : материалы междунар. научно-техн. конф. – Калининград : КГТУ, 2009. – С. 304–307.
6. Бражная, И. Э. Технология рыбных рубленых изделий с хитозаном из малорентабельных объектов промысла Северного бассейна / И. Э. Бражная, Н. А. Тришина, В. В. Корчунов // Рыбное хозяйство. 2015. № 1. – С. 119–122.

## **Исследование возможности использования мороженых гонад и печени трески для выработки стерилизованной продукции**

**Волченко В. И., Глухарев А. Ю., Куранова Л. К.** (г. Мурманск, ФГБОУ ВО "Мурманский государственный технический университет", кафедра технологий пищевых производств)

**Аннотация.** Представлена технология производства рыбных консервов из гонад (молок, икры) трески с добавлением печени трески; установлено соотношение основных компонентов, принятое за базисное, при изготовлении данного вида консервов; рассчитана биологическая ценность продукции; определены физико-химические показатели консервов, намечены пути усовершенствования технологии нового вида продукции.

**Abstract.** The technology of production of canned fish from gonads (milt, caviar) cod with the addition of cod liver is provided; The ratio of the main components, taken as the basis, is established for the manufacture of this type of canned food; The biological value of the products is calculated; Physical and chemical indicators of canned food are determined, and ways of improving the technology of a new type of products are outlined.

**Ключевые слова:** рыбные консервы, гонады, печень трески, базисное соотношение компонентов, биологическая ценность.

**Key words:** canned fish, gonads, cod liver, basic component ratio, biological value.

В последние десятилетия наблюдается заметный рост части населения пожилого возраста. В России насчитывается около 33 млн человек старше трудоспособного возраста, их доля в общей численности населения повысилась до 23 %<sup>1</sup>. Поэтому принятие эффективных мер по увеличению долголетия этого контингента населения, сохранению его здоровья безусловно является актуальной задачей, требующей безотлагательного решения [1].

Также стоит отметить, что хоть Россия и не относится к особо неблагоприятным странам в отношении питания населения, однако по данным РАМН, ежегодный дефицит пищевого белка в России превышает 1 млн т [2].

Рыба и рыбопродукты являются ценным источником необходимых человеку питательных веществ: полноценных белков, липидов, углеводов, витаминов, минеральных элементов, а также многочисленных минорных элементов [3].

По данным, озвученным на IV Международной конференции: "Рыболовство в Арктике: современные вызовы, международные практики, перспективы", в докладе генерального директора ФГБНУ "ПИНРО", к. б. н. Дре-

---

<sup>1</sup> Министр Максим Топилин направил приветствие участникам III Международного социально-медицинского форума "Мир активного долголетия – 2013" / URL: <http://www.rosmintrud.ru/social/social/180>



ветняка Константина Владимировича на тему: "Состояние запасов водных биологических ресурсов и перспективы промысла на Северном бассейне" отмечалось, что в вылове донных рыб доминирующее значение для России в Баренцевом море занимает треска и пикша, составляющие больше 90 % вылова. Отечественный вылов донных рыб в Баренцевом море представлен на рис. 1.

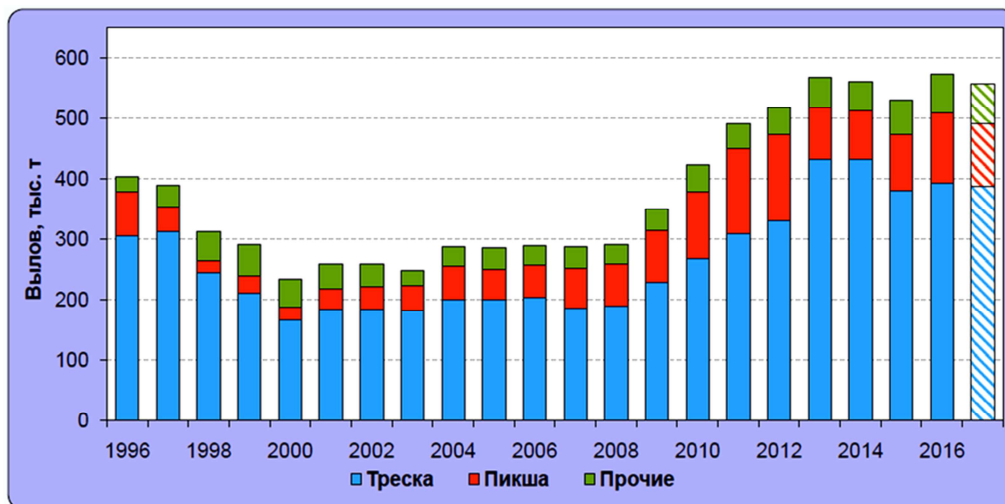


Рисунок 1 – Отечественный вылов донных рыб с 1996 по 2016 г.

Масса отдельных частей тела трески – величина непостоянная изменяется в зависимости от возраста, темпа роста, сезона, состояния кормовой базы. Гонады (икра и молоки) составляют от 0,18 до 2,5 % к массе тела целой трески.

В этой связи целью исследований являлось решение проблемы рационального использования отходов от разделки трески и разработка новой ассортиментной группы консервов – паштетов из субпродуктов (гонад и печени) трески, для геродиетического питания, а так же для питания всех групп населения.

Исходя из данных по вылову трески за 2016 г., по расчетам, можно возратить в производство до 7,8 тыс. т. ценного сырья (гонад), что лишний раз подтверждает целесообразность разработки данного вида консервов.

В тресковой икре содержится от 15 до 20 % азотистых веществ, т. е. примерно столько же, сколько в мясе. В состав азотистых веществ икры входят солерастворимые белки. Содержание минеральных веществ в икре больше, чем в мясе рыбы, и составляет в среднем от 1,8 до 2 %.

Молоки трески – это полноценное рыбное сырье, содержание белка в котором достигает 13–16 %, содержание жира обычно не больше 2 % [4; 5]. Результаты исследования химического состава мороженых гонад и печени трески представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Анализ качественных показателей мороженого сырья (гонады – икра, молоки, печень трески)

Сырье	Содержание, %						
	Вода	ОА	Жир	Зола	НА	АЛО	КЧ <sup>2</sup> жира
Икра трески	68,30 ± 3,41	4,19 ± 0,63	0,31 ± 0,12	1,40 ± 0,04	0,23 ± 0,06	0,02 ± 0,01	–
Молоки трески	83,86 ± 0,65	2,59 ± 0,57	0,26 ± 0,15	1,44 ± 0,48	0,27 ± 0,09	0,03 ± 0,001	–
Печень трески	53,56 ± 1,29	1,70 ± 0,8	37,07 ± 1,35	–	–	–	12,2

Была разработана программно-целевая модель исследований, структура которой представлена на рис. 2.



Рисунок 2 – Программно-целевая модель исследования

<sup>2</sup> Кислотное число.

В результате экспериментов выявлена принципиальная возможность использования мороженых гонад в консервах новой ассортиментной группы – паштетов.

Технологический процесс изготовления консервов включает следующие операции: прием сырья, хранение, размораживание, зачистка и мойка икры, молок и печени, подготовка поваренной соли, взвешивание сырья и соли, измельчение и смешивание компонентов на эмульсаторе, введение в банку (фасование), эксгаустирование и герметизация, мойка банок, стерилизация и охлаждение, мойка и сушка банок, хранение [6].

На данном этапе исследований была выбрана формула стерилизации 5-15-45-20/112 °С. Стерилизацию консервов проводили в учебно-экспериментальном цехе МГТУ. Консервы стерилизовались в вертикальном автоклаве Н-2 ИТА 602, стерилизация – паром, охлаждение водой с противодавлением.

Отработка рецептуры заключалась в оптимизации соотношения основных ингредиентов консервов (молоки, икра, печень), которое бы удовлетворяло по органолептическим показателям требованиям, предъявляемым к данному виду продукции.

С этой целью был разработан центральный композиционный план эксперимента по оптимизации рецептов паштетных консервов из гонад и печени трески. В качестве влияющих факторов были выбраны: дозировка икры ( $X_1$ ), интервал варьирования от 36 до 60 % и дозировка печени ( $X_2$ ), интервал варьирования от 6 до 34 %. В качестве дополнительного фактора, была выбрана дозировка молок, с помощью которой рецептуру паштетов дополняли до 100 %. План и результаты эксперимента приведены в табл. 2.

Таблица 2 – План эксперимента

Молоки (до 100 %)	Икра ( $X_1$ )	Печень ( $X_2$ )	Уровень качества
Полный факторный эксперимент			
50 %	40 %	10 %	4,24
30 %	60 %	10 %	4,08
30 %	40 %	30 %	4,06
10%	60 %	30%	3,8
44 %	50 %	6 %	4,31
16 %	50 %	34 %	3,78
44 %	36 %	20 %	4,16
26 %	54 %	20 %	3,83
30 %	50 %	20 %	4,14

При компьютерной обработке результатов эксперимента было получено следующее уравнение регрессии:

$$Y = a + b \cdot x_1 + c \cdot x_1^2 + d \cdot x_1^3 + e \cdot x_1^4 + f \cdot x_2$$

$$a = 146,256395828678$$

$$b = -12,6966907720726$$

$$c = 0,421092073220507$$

$$d = -6,12500014031422 \cdot 10^{-3}$$

$$e = 3,29365086854661 \cdot 10^{-5}$$

$$f = -1,51767676770519 \cdot 10^{-2}$$

Коэффициенты регрессии значимы слабо, вероятность незначимости – 0,15–0,2.

Поверхность отклика приведена на рис. 3.

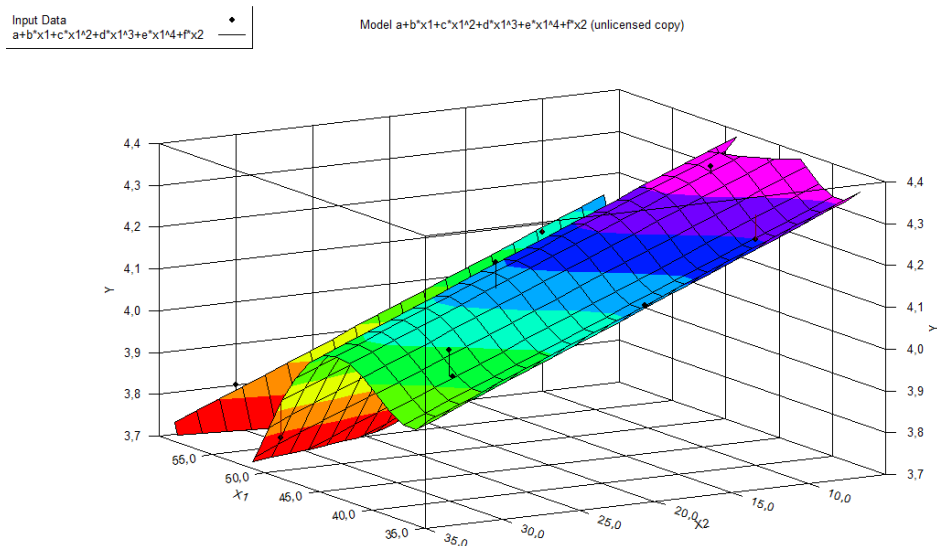


Рисунок 3 – Поверхность отклика при исследовании рецептуры паштетных консервов из гонад и печени трески

Таким образом, в рассматриваемом интервале варьирования невозможно найти оптимум, его нет. Было отмечено, что в консервах, где по рецептуре добавлялось более 20 % печени к фаршевой массе, уровень качества самый наименьший и в данных консервах ощущается значительный привкус горечи, поскольку мороженая печень имела довольно длительный срок хранения. При использовании более свежей печени или бланшированного полуфабриката эта проблема может быть решена, поэтому оптимизацию следует повторить.

По мнению большинства дегустаторов, на данном этапе исследований, рекомендовано принять за базисный вариант рецептуру 9.

Базисный вариант рецептуры паштетных консервов из мороженных го-над и печени трески представлен в табл. 3.

Таблица 3 – Оптимальная рецептура изготовления данного вида консервов

№ п/п	Наименование компонента	Масса компонента на 1 учетную банку, г	Масса компонента на 1 физическую банку (№ 2), г
1	Икра трески	172,74	83,90
2	Молоки трески	103,64	50,34
3	Печень трески	69,09	33,56
4	Соль	4,53	2,20

Были проведены исследования химического состава консервов. Химический состав готовых консервов представлен в табл. 4.

Таблица 4 – Химический состав готовых консервов

Показатели	Массовая доля, %
Вода	69,11
Белок	19,82
Углеводы	0,48
Минеральные вещества	2,41
Жиры	7,55
Энергетическая ценность 100 г продукта, ккал/кДж	149/623

В соответствии с проведенными экспериментами было выявлено, что КЧ жира мороженной печени трески равно 12 мг КОН/г, поэтому на следующем этапе продолжать варьировать дозировкой мороженной печени трески нецелесообразно. Решено использовать мороженный бланшированный методом сверхвысоких частот (СВЧ) полуфабрикат охлажденной печени трески, который дольше хранится за счет инактивации липолитических ферментов. Или полуфабрикат жира печени трески, выделенный при СВЧ-бланшировании печени [6]. Такой подход может быть полезен с целью комплексной переработки сырья.

Продукт характеризуется, наряду с отличными вкусовыми свойствами, легкой усвояемостью, достигаемой в результате тонкого измельчения компонентов, и обладает высокой пищевой ценностью за счет использования в рецептуре сырья, содержащего биологически активные вещества.

В дальнейшем планируются работы по использованию в рецептуре данных консервов СВЧ-бланшированной печени трески, стабилизирующих добавок, улучшающих консистенцию паштета, а также водорослей (ламинария, фукусы), так как этот вид сырья недоиспользуется, хотя объемы добычи бурых водорослей довольно значительны.

Разработанная технология расширит ассортимент паштетных консервов, что в дальнейшем, возможно, поможет уменьшить белковый дефицит в питании населения страны, а также позволит решить проблему комплексной переработки трески за счёт вовлечения в переработку её внутренностей – гонад и печени. Продукт рекомендуется для питания всех групп населения, в том числе геродиетического [7].

### **Библиографический список**

1. Геродиетические продукты функционального питания / А. Н. Петров, Ю. Г. Григоров, С. Г. Козловская [и др.]. – М. : Колос-Пресс, 2001. 95 с.
2. Дворянинова, О. П. Разработка высокоценных пищевых продуктов на основе объектов аквакультуры для обеспечения сбалансированного питания населения / О. П. Дворянинова, А. В. Соколов // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 1-1 ; URL: <https://science-education.ru/ru/article/view?id=18674> (дата обращения: 19.03.2017).
3. Дворянинова О. П. , Соколов А. В. Перспективы развития нового производства при переработке малоценных рыбных продуктов // Технологии пищевой и перерабатывающей промышленности АПК – продукты здорового питания. 2014. № 1. С. 61–65.
4. Технохимические свойства промысловых рыб Северной Атлантики и прилегающих морей Северного Ледовитого океана / Л. Л. Константинова, Ю. Ф. Двинин, Т. К. Лебская, В. И. Кузьмина; ред. Ф. М. Трояновский. Мурманск : ПИПРО, 1997. 183 с.;
5. Справочник по химическому составу и технологическим свойствам морских и океанических рыб / ВНИРО; сост. В. П. Быков [и др.] ; под ред. В. П. Быкова. – М. : ВНИРО. 1998. 223 с.;
6. Гроховский В. А., Волченко В. И. Консервы из мороженого печеночного полуфабриката // Рыбное хозяйство. 2003. № 4. С. 54–56.
7. Разработка нового ассортимента консервов-паштетов из мороженых гонад и печени трески / В. А. Гроховский, Л. К. Куранова, В. И. Волченко, А. Ю. Глухарев, Ю. Т. Глазунов // Вестник МГТУ. 2012. Т. 15, № 1. С. 21–25.

## Разработка технологии многокомпонентных пищевых продуктов с добавлением печени трески и рыбного белка

**Волченко В. И., Гроховский В. А., Куранова Л. К., Дворянкина К. В., Шимук О. С., Глухарев А. Ю., Ирлица Е. Л.** (г. Мурманск, ФГБОУ ВО "Мурманский государственный технический университет", кафедра технологий пищевых производств)

**Аннотация.** На кафедре ТПП МГТУ разрабатываются технологии различных многокомпонентных пищевых продуктов на основе печени трески или её жира, мяса и рыбного белка (в виде изолята или промытого фарша). Разработаны технологии паштетных консервов, мясорыбных варёных колбасных изделий; проведены органолептические, физико-химические и микробиологические исследования. Планируется разработка технологии кулинарных изделий на основе бланшированной печени трески.

**Abstract.** New technologies of different multi compound food products are being developed on the department of Food Production Technology. They include the technologies of canned pastes, meat and fish cooked sausages. The sensory, physical, chemical and microbiological researches have been carried. The development of the technology of culinary products is being planned.

Вопрос производства высококачественных пищевых продуктов, которые призваны сбалансировать рацион человека, на сегодняшний день является глобальной проблемой человечества. Наиболее сложно обстоит ситуация с белками: при норме, как минимум, в 70 г белка в сутки в среднем на каждого жителя Земли приходится 60 г. Россия не относится к особо неблагоприятным странам в отношении питания населения, однако с 1992 г. наблюдалось существенное (на 17–22 %) снижение потребление белковой составляющей и замена её углеводной [1]. По данным РАМН, ежегодный дефицит пищевого белка в России превышает 1 млн. тонн.

Одним из главных источников пищевого белка традиционно является мясо наземных животных. Белки мяса полноценны, относительно хорошо усваиваются, поэтому ассортимент мясопродуктов в настоящее время очень широк, и лидирующее место в нём занимают различные колбасные изделия, обладающие высокой пищевой и биологической ценностью. Однако, такие изделия не лишены недостатков. В частности, ВОЗ было отмечено, что потребление изделий из обработанного мяса могут привести к увеличению случаев раковых заболеваний [2]. Причиной тому может быть введение в них нит-

рита натрия, а также полициклических ароматических углеводов (ПАУ) на стадиях обжарки или копчения. В связи с этим, целесообразно использование канцерогенно безопасных коптильных сред и частичный или полный отказ от нитрита натрия в качестве цветообразователя.

Не менее важной проблемой является и вопрос обогащения рациона полиненасыщенными жирными кислотами (ПНЖК). Так, во всём мире среди причин смертности на первом месте находятся сердечно-сосудистые заболевания, а в России смертность от сердечно-сосудистых заболеваний более чем в 2 раза превышает общемировую [3]. Основной причиной сердечно-сосудистых заболеваний является дисбаланс жирных кислот. ПНЖК существенно снижают риск сердечно-сосудистых заболеваний. При этом эффективность ПНЖК наблюдается только если соотношение жирных кислот  $\omega$ -3 к  $\omega$ -6 составляет от 1:10 до 1:5.

Столь необходимые для человека ПНЖК можно получить либо с растительными маслами, либо с жирами гидробионтов. При этом вышеуказанное соотношение  $\omega$ -3 к  $\omega$ -6 можно получить только если в рационе присутствуют либо жиры рыб, либо отдельные виды растительных масел (льняное, рапсовое).

На кафедре ТПП Мурманского государственного технического университета давно ведут работы с печенью трески как с источником полиненасыщенных жирных кислот, а также с малоценными и недоиспользованными видами рыб как источником полноценного белка. Тем не менее, полная замена мясного сырья на рыбное хотя и возможна, но не всегда позволяет получить высокие органолептические характеристики, поэтому было решено не отказываться от мясной составляющей в рецептуре всех изделий.

Печень баренцевоморской трески обладает избыточной жирностью с точки зрения здорового питания (содержание жира до 70 % и выше), а также плохо сохраняется в мороженом виде из-за высокой активности липазы, вызывающей гидролиз жира, сопровождающийся интенсивными окислительными процессами, поэтому для дальнейшего использования печень целесообразно обрабатывать. Её подвергали предварительной тепловой обработке (ПТО) с помощью СВЧ-обработки, в результате чего получался бланшированный печёночный полуфабрикат (который либо непосредственно направляли на производство, либо хранили в мороженом виде не более 2 месяцев) и полуфабрикат пищевого рыбного жира [4].



Ранее (в 2008–2013 гг.) была разработана серия паштетных консервов с использованием бланшированной печени трески или жира, мяса, овощей и томатно-сметанного соуса. Подобные консервы получили высокую оценку на выставках-дегустациях, в частности, "Море, ресурсы, технологии". В настоящее время планируется продолжить эти работы с использованием в том числе и менее ценного белкового сырья.

С целью исследования возможности расширения ассортимента консервов были разработаны новые виды натуральных и паштетных консервов с добавлением жира печени трески, выделившегося при её СВЧ-обработке с условным наименованием "лоцманские" [5]. При разработке этих видов консервов из тресковых видов рыб Северного бассейна использована классическая технологическая схема изготовления натуральных консервов с добавлением масла без ПТО, в которой взамен растительного масла использован жир печени трески, выделившийся при её СВЧ-обработке. Методом органолептической оценки консервов установлено оптимальное количество вводимого жирового компонента – 9,0 % к массе рыбы.

В процессе поисковых экспериментов по изготовлению нового вида овощных и овоще-рыбных консервов-паштетов использовалась базовая технология многокомпонентных консервов-паштетов с жиром тресковой печени (Волченко и др., Пат. 2469543 РФ).

В составе консервов "Икра овоще-грибная "Лоцманская" использовано растительное сырье (вареная фасоль, обжаренные грибы, морковь, лук), жир печени трески, выделившийся при её СВЧ-обработке, а также томатная паста, соль, специи. Основу консервов "Паштет рыбный "Лоцманский" составляют измельченное и бланшированное филе пикши и овощи, а также жир печени трески, соль. Для придания паштету более плотной структуры и предотвращения отделения жидкой части введён загуститель – сухое соевое молоко. Дозировка жира в паштетных консервах была одинаковой – 5 % к массе продукта.

Определены показатели качества консервов с использованием стандартных методов исследования, рассчитана энергетическая ценность продукции (табл. 1).

Качество консервов по органолептическим, физико-химическим и микробиологическим показателям соответствует требованиям, предъявляемым к консервам. "Икра овоще-грибная "Лоцманская" получилась более сухой

за счет значительного количества овощных компонентов (фасоли) с уменьшенным содержанием воды. В дальнейшем предполагается оптимизировать рецептуру вновь разработанных паштетных консервов за счёт увеличения дозировки жира.

Таблица 1 – Показатели качества консервов

Ассортимент консервов	Органолептические характеристики	Массовая доля, %				Калорийность, ккал
		липидов	сырого протеина	углеводов	поваренной соли	
"Сайда филе натуральная по-лоцмански"	Вкус и запах приятные, соответствующие консервам данного вида. Консистенция мяса рыбы сочная. Бульон жидкий с наличием жира трески на поверхности. Посторонние примеси отсутствуют	8,5	17,3	–	1,8	146
Икра овоще-грибная "Лоцманская"	Продукт представляет однородную измельчённую массу красновато-коричневого цвета, имеющую приятные вкус (без привкуса горечи) и аромат (с лёгким ароматом томата и жира печени), свойственные добавленным овощам, фасоли и грибам. Консистенция – мягкая, разваренная, несколько суховатая. Посторонние примеси отсутствуют	15,1	18,5	43,1	1,7	382
Паштет рыбный "Лоцманский"	Однородный продукт жёлто-оранжевого цвета, имеет приятный рыбно-овощной вкус и аромат (с лёгким ароматом жира печени и пряностей), консистенция сочная, нежная. Посторонние примеси отсутствуют	20,0	27,3	12,7	1,5	340

Образцы новых видов консервов получили высокую оценку на различных международных выставках. В частности, консервы "Пикша филе натуральная по-лоцмански" удостоены серебряной медали на 14-ой Российской агропромышленной выставке "Золотая осень – 2012" (Москва), консервы "Паштет рыбный "Лоцманский", "Икра овоще-грибная "Лоцманская" стали победителями дегустационного смотра-конкурса на XV Международной рыбохозяйственной выставке "Море. Ресурсы. Технологии – 2014" (Мурманск).

Другим подходом является использование печени трески в сочетании с икрой и молоками в рецептуре консервов-паштетов, которые можно производить непосредственно в море на промысловых судах, и на береговых

предприятиях из мороженого сырья. Поскольку в составе океанического промыслового флота России в большинстве траулеров отсутствуют рыбомучные установки, то более 300 тыс. т рыбных отходов от разделки не удаётся использовать рационально [6]. Таким образом, целесообразно использовать хотя бы часть получаемых отходов на пищевые цели.

Молоки и икра трески – это полноценное рыбное сырье, содержание белка в котором достигает 13–16 %, содержание жира обычно не больше 2 % [7]. В молоках в большом количестве содержатся фосфор, натрий, магний, калий, железо, водорастворимые и жирорастворимые витамины, а также ДНК, обладающие свойствами иммуномодулятора. В икре трески содержится от 15 до 20 % азотистых веществ, в состав которых входят солерастворимые белки. Содержание минеральных веществ в икре больше, чем в мясе рыбы, и составляет в среднем от 1,8 до 2 %. В связи с этим на кафедре ТПП в продолжение консервной печёночной тематики было предложено разработать консервы-паштеты из этого сырья.

Технологический процесс производства включает прием сырья, хранение, размораживание, зачистку и мойку икры, молоко и печени, подготовку соли, взвешивание сырья и соли, измельчение и смешивание компонентов, фасование, эксгаустирование и герметизацию, мойку банок, стерилизацию, мойку и сушку банок, хранение. При этом в качестве сырья можно использовать как свежие (охлаждённые), так и мороженые печень, икру и молоки. В результате экспериментов выявлена принципиальная возможность использования мороженых гонад и мороженой печени трески для изготовления таких консервов в береговых условиях.

Помимо консервной тематики, очень актуальным направлением является производство мясных колбасных изделий (сосисок, колбасок, сарделек), в рецептуру которых, помимо традиционного мясного сырья, входит менее ценный компонент. Одной из интересных разработок является использование, помимо мясного сырья, такого вида субпродуктов, как говяжье или свиное сердце. Были разработаны опытные образцы консервов, проведены их исследования.

Следующая серия работ была посвящена использованию жирового и белкового рыбного компонентов в рецептуре мясорыбных колбасных изделий. В рамках данных работ использовали два варианта технологии: в первом варианте после размораживания, зачистки и грубого измельчения мяса к нему добавляли жир печени трески и промытый рыбный фарш; во втором

случае добавляли СВЧ-обработанную печень трески и рыбный белковый изолят; далее все операции были одинаковыми в обоих вариантах: добавление соли, копильного препарата, специй, томатной пасты и лимонной кислоты, наполнение колбасных оболочек (шприцевание), осадка, термическая обработка, охлаждение, упаковка и маркировка и хранение.

Для решения проблемы дороговизны мясного сырья было предложено вводить в состав рецептуры сосисок в качестве замены мясного белка рыбный белковый изолят или рыбный фарш двойной промывки, а для того, чтобы частично сбалансировать жировую составляющую, было предложено ввести в рецептуру бланшированную печень трески или её жир.

Для предотвращения попадания в сосиски ПАУ целесообразно использование канцерогенно безопасных копильных сред взамен традиционному копчению. В качестве такой среды использовали копильную жидкость "AntonioSilver", разработанную специалистами кафедры Технологического и холодильного оборудования МГТУ (Иваней А. А., Никонова А. С.) [8]), содержащую лишь следовое количество ПАУ. Кроме того, было решено отказаться от нитрита натрия в качестве цветообразователя. Учёными кафедры ТПП МГТУ (Волченко В. И., Глухарев А. Ю., Ирлица Е. Л.) было предложено вводить в состав рецептуры сосисок в качестве замены нитрита натрия томатную пасту и лимонную кислоту. Результаты опытов показали, что томатная паста в сочетании с лимонной кислотой обеспечивает некоторое цветообразование готового мясного продукта за счёт содержания в ней натуральных красящих пигментов.

Наилучшие из образцов таких сосисок исследовали на химический состав и органолептические характеристики; результаты приведены в табл. 2. В состав обеих рецептур входит жилованная свинина, лимонная кислота, соль, специи, томатная паста, крахмал и яичный желток.

Таблица 2 – Результаты исследования образцов колбасных изделий

Показатель	Результаты	
	Рецептура 1	Рецептура 2
Массовая доля липидов, %	15,5	11,1
Массовая доля белка, %	14	15,1
Массовая доля влаги, %	59	61
Массовая доля минеральных веществ, %	3,5	2,6
Массовая доля небелкового азота, %	0,35	Не определялся
Уровень качества (по органолептической оценке), %	90	92

Помимо указанных направлений, запланированы работы использования СВЧ-обработанного полуфабриката в рецептуре кулинарных изделий вместо стерилизованной печени трески. Данное направление работ призвано уменьшить тепловое воздействие на полуфабрикат, что позволит снизить энергозатраты и повысить биологическую и пищевую ценность.

### **Выводы**

1. Рассмотрены основные направления переработки рыбного, мясного и овощного сырья.
2. Разработаны технологии производства паштетных консервов на основе печени трески и её жира.
3. Установлена возможность расширения ассортимента консервов с использованием жира печени трески, выделившегося при её СВЧ-обработке, за счёт изготовления новых видов натуральных и паштетных консервов: "Треска натуральная по-лоцмански", "Пикша натуральная по-лоцмански", "Сайда натуральная по-лоцмански", "Паштет рыбный "Лоцманский", "Икра овоще-грибная "Лоцманская".
4. Разработаны технологии варёных колбасных изделий.

### **Библиографический список**

1. Дворянинова, О. П. Разработка высокоценных пищевых продуктов на основе объектов аквакультуры для обеспечения сбалансированного питания населения / О. П. Дворянинова, А. В. Соколов // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 1-1 ; URL: <https://science-education.ru/ru/article/view?id=18674> (дата обращения: 19.03.2017).
2. IARC Monographs evaluate consumption of red meat and processed meat. Press release № 240. International agency for research on cancer, WHO. – 2015. – 2 с.
3. Система "здоровое питание": научное обоснование необходимости изменения структуры питания россиян // Корпорации "СОЮЗ". – URL: <http://www.soyuzcorp.com/ru/rf/articles/healthsys/> (дата обращения: 19.03.2017).
4. Технологические и микробиологические аспекты производства бланшированных и паштетных консервов из печени трески и ее жира : автореферат дис. ... кандидата технических наук : 05.18.04 / Швейкина Ксения Сергеевна ; [Место защиты: Мурман. гос. техн. ун-т] – Мурманск, 2013. – 23 с.
5. Куранова Л. К. Швейкина К. С., Волченко В. И. Использование жира, полученного методом СВЧ-обработки печени трески, для расширения ас-

сортиментного ряда консервов Наука и образование – 2014 [Электронный ресурс] : материалы междунар. науч.-техн. конф., Мурманск, 24–28 марта 2014 г. / Мурман. гос. тех. ун-т. – Электрон. текст. дан. (128 Мб). – Мурманск : МГТУ, 2014, С. 688–691.

6. Васильев А. М. Рыболовство европейского севера России: состояние, направления трансформаций // Региональная экономика: теория и практика. – 2009. – № 20. – С. 5–11.

7. Технохимические свойства промысловых рыб Северной Атлантики и прилегающих морей Северного Ледовитого океана / Л. Л. Константинова, Ю. Ф. Двинин, Т. К. Лебская, В. И. Кузьмина ; ред. Ф. М. Трояновский. – Мурманск : ПИНРО, 1997. – 183 с.

8. Никонова, А. С. Совершенствование процесса получения копильной жидкости с применением ультразвука: дис. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук : 05.18.12 / А. С. Никонова. – Мурманск, 2015. – 242 с.

## **Изучение релаксационных процессов в обезвоженном поверхностном слое рыбы**

**Ершов М. А.** (г. Мурманск, ФГБОУ ВО "Мурманский государственный технический университет", кафедра технологий пищевых производств)

**Аннотация.** В статье рассматриваются результаты моделирования процессов перераспределения влаги в рыбе (релаксации) при обезвоживании. Исследования проводились с целью изучения влияния длительности релаксации на продолжительность процесса сушки. Эффективность релаксационного периода оценивалась с помощью среднего темпа насыщения обезвоженного поверхностного слоя рыбы влагой внутренних слоев.

**Abstract.** The article discusses the results of modeling the processes of redistribution of moisture in fish (relaxation) during dehydration. The investigations were carried out with the aim of studying the influence of the duration of relaxation on the duration of the drying process. The efficiency of the relaxation period was estimated with the help of an average rate of saturation of the dehydrated surface layer of fish with the moisture of the inner layers.

**Ключевые слова:** рыба, кинетика обезвоживания, диффузия влаги

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

На скорость конвективного обезвоживания рыбного сырья оказывают влияние режимные параметры процесса сушки, геометрические характеристики объекта обезвоживания и его химический состав. К режимным параметрам относят температуру и относительную влажность сушильного агента, а также скорость его движения и направление относительно объекта тепловой обработки.

В процессах холодной сушки внешний массообмен превышает внутренний массоперенос. Поэтому скорость движения теплоносителя более 2 м/с не оказывает значительного влияния на интенсивность конвективной сушки после завершения первого периода обезвоживания. Во втором периоде обезвоживания скорость сушки рыбы значительно снижается из-за уплотнения подсушенных наружных покровов рыбы. Размер пор капилляров поверхностного слоя, который граничит с сушильной средой, уменьшается. Возрастает энергия связи влаги с материалом. При продолжительности процесса сушки около 24 ч, энергия связи влаги с материалом в поверхностных слоях рыбы может возрасти более чем в два раза [1].

Известно несколько способов восстановления влагопроводных свойств обезвоженного поверхностного слоя рыбы. Например, путем периодического прекращения воздействия на объект сушильного агента. Известен спо-

соб увлажнения поверхности рыбы мелко диспергированными частицами воды. Возможно ведение процесса обезвоживания при "мягких" режимах сушки (низкая температура процесса обезвоживания в сочетании с высокой относительной влажностью сушильного агента). Обезвоженный поверхностный слой является сдерживающим фактором сушки объекта в целом, поэтому есть рекомендации вести процесс обезвоживания при "жестких" режимах сушки (высокая температура процесса сушки в сочетании с низкой относительной влажностью сушильного агента). Перспективными являются разработки, направленные на восстановление влагопроводных свойств рыбы, путём создания условий к перераспределению влаги по толщине объекта сушки с сочетанием достаточно "жёстких" режимов обезвоживания.

Предложена методика численного расчета полей влажности объекта сушки [2]. Расчетная методика позволяет моделировать процессы релаксации. При релаксации создаются условия к перераспределению влаги по толщине объекта сушки и минимизации негативного влияния на скорость сушки уплотненного обезвоженного поверхностного слоя рыбы.

Для аналитического изучения релаксационных процессов в обезвоженном поверхностном слое рыбы находят с помощью метода сеток кривые динамики распределения влаги в начальный момент релаксации при  $\tau_p = 0$  (т. е. непосредственно после обезвоживания) и в некоторый момент периода релаксации при  $\tau_p = \tau_1$ , например  $\tau_p = 0,5$  ч. В дальнейших расчетах применяется решение дифференциального уравнения второго порядка с граничными условиями третьего рода для неограниченной пластины, которое выглядит следующим образом [3]:

$$\theta_{(x,\tau)} = \sum_{i=1}^n A_i e^{-\mu_i^2 Fo} \cdot \cos(\mu_i x/R), \quad (1)$$

здесь  $n$  – количество равноотстоящих точек на той или иной части кривой динамики релаксации ( $n = 4-7$ );

$A_i$  – постоянный коэффициент, свой для каждого члена ряда (не зависит от координат и времени  $\tau$ );

$Fo$  – критерий Фурье,  $Fo = D\tau/R^2$ ;

где  $D$  – коэффициент диффузии влаги;

$\mu_i$  – корни характеристического уравнения.

Важным моментом для обеспечения эффективности сушки является обоснование релаксационного периода. Рассмотрим полученную на основе расчетных данных графические зависимости темпов насыщения влагой поверх-



ностного слоя при разной продолжительности релаксационного периода. На рис. 1 представлены зависимости темпов ( $\nu$ ) насыщения влагой поверхности объекта обезвоживания.

С точки зрения закономерностей обезвоживания рыбы, процессы восстановления влагопроводных свойств нецелесообразно начинать ранее достижения на кривой кинетики обезвоживания второй критической влажности. Вторая критическая точка ( $K_2$ ) на кривой кинетики обезвоживания характеризует значимое уменьшение размеров микрокапилляров, особенно в приповерхностных слоях. Некоторого восстановления капилляров можно достичь, остановив подачу сушильного агента. За счет притока влаги из центральных слоев влажность поверхностного слоя постепенно будет увеличиваться. Например, для филе путассу с начальной влажностью на сухое вещество  $\omega^c_0 = 385,4\%$  и толщиной  $0,01$  м, вторая критическая точка  $K_2$  ( $\omega_{K_2} = 304,2\%$ ) была достигнута за  $3,5$  ч сушки. Наибольший темп насыщения влагой поверхностного слоя образца наблюдался при продолжительности релаксации  $\tau_p = 0,5$  ч (рис. 1, кривая  $\tau_p 0,5$ ).

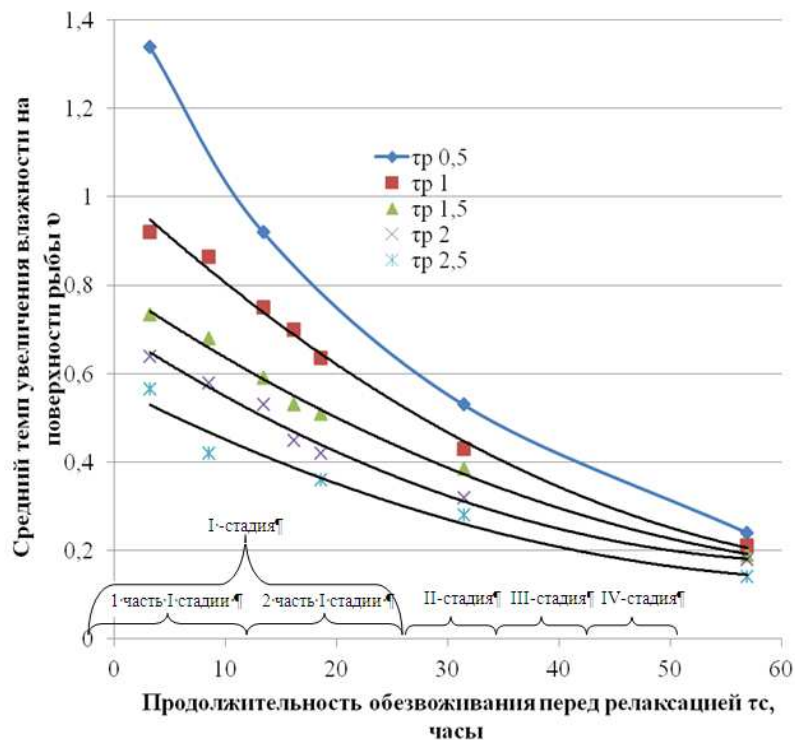


Рисунок 1 – Изменение темпов перераспределения влаги (релаксации) в зависимости от продолжительности обезвоживания:  $\tau_p 0,5$ ;  $\tau_p 1$ ;  $\tau_p 1,5$ ;  $\tau_p 2$ ;  $\tau_p 2,5$  – продолжительность релаксации, соответственно, 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5 ч

При увеличении продолжительности релаксации от 1 до 2,5 ч темп насыщения влагой поверхностного слоя образца уменьшается (рис.1, кривые  $\tau_p 1$ ;

$\tau_p$  1,5;  $\tau_p$  2;  $\tau_p$  2,5). Условно разобьем зависимости  $v = f(\tau_c)$  на IV стадии: I – стадия с высокими значениями темпов насыщения влагой; II – стадия со средними значениями темпов насыщения влагой; III – стадия с низкими значениями темпов насыщения влагой; IV – стадия с крайне низкими значениями темпов насыщения влагой. Стадию I можно разделить на две части: первая часть I стадии с высоким темпом насыщения влагой, вторая часть I стадии с повышенным темпом насыщения влагой. Снижение темпов  $v$  насыщения влагой зависит как от продолжительности релаксации, так и от продолжительности процесса обезвоживания перед началом релаксационного периода. Увеличение продолжительности обезвоживания характеризует в первую очередь уменьшение влажности объекта сушки. Таким образом, средний темп насыщения влагой поверхностного слоя является функцией средней влажности образца перед моментом перераспределения влаги,  $v = f(\omega)$ .

Наибольший темп насыщения влагой поверхности образца (рис. 2) наблюдается при перераспределении влаги в течение 0,5 ч после 3,5 ч обезвоживания, когда средняя влажность образца была равной второй критической влажности  $\omega_{k2} = 304,2 \%$ .

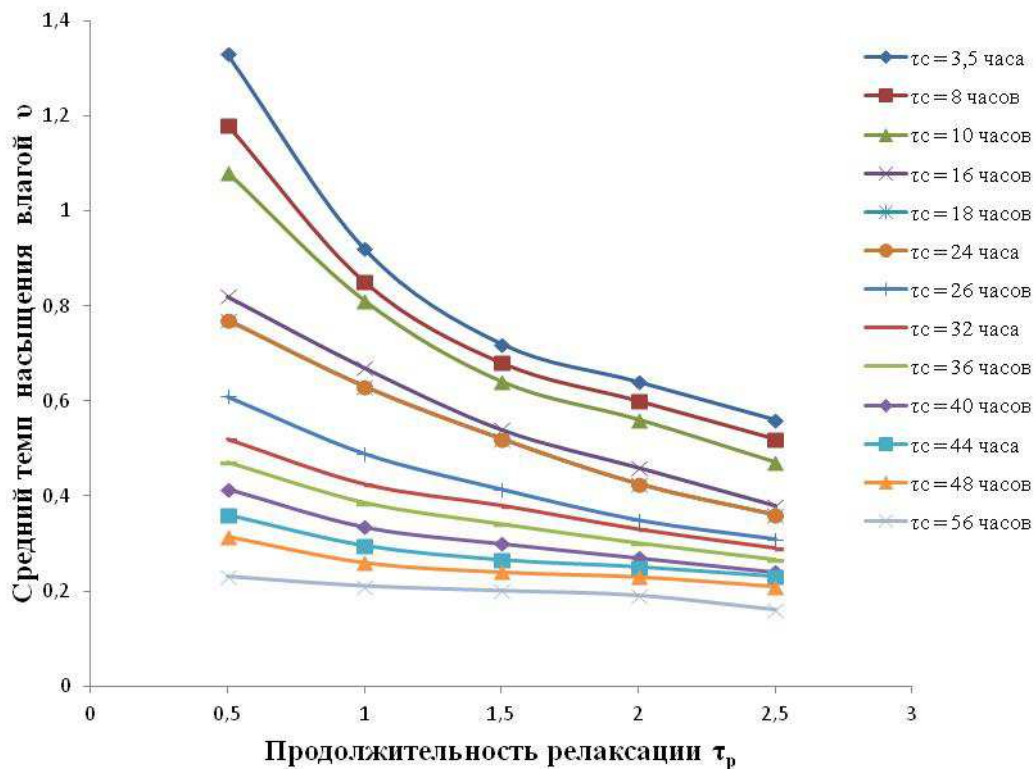


Рисунок 2 – Насыщения влагой поверхности образца

С увеличением продолжительности релаксации до 2,5 ч средний темп насыщения влагой обезвоженного поверхностного слоя  $v$  уменьшился в 2,37

раза. Минимальный темп насыщения влагой поверхностного слоя  $\nu$  рыбы наблюдался после 56 ч обезвоживания рыбы. Максимальный темп насыщения влагой поверхностного слоя  $\nu = 0,23 \text{ \%}/\text{ч}$  при продолжительности релаксации  $\tau_p = 0,5 \text{ ч}$ , минимальный темп – через 2,5 ч релаксации  $0,17 \text{ \%}/\text{ч}$ .

В процессе длительного обезвоживания влажность на поверхности рыбы приближается к влажности сушильного агента. Поэтому, чтобы процесс обезвоживания перед релаксацией происходил достаточно эффективно необходимо снижать относительную влажность сушильного агента  $\phi$  и повысить его температуру  $t$ , т. е. увеличивать жесткость режима.

В заключении можно сделать следующие выводы.

1. По мере обезвоживания необходимо увеличивать продолжительность релаксации, начиная со второй критической точки. Начальная продолжительность релаксации  $\tau_p = 0,5 \text{ ч}$ .

2. Одновременно с увеличением продолжительности релаксации  $\tau_p$ , в последующей фазе обезвоживания следует повышать жесткость режима.

3. Важное значение для экономии электроэнергии является отношение продолжительности обезвоживания  $\tau_{об}$  к продолжительности релаксации:  $\tau_{об}/\tau_p$ . Чем больше продолжительность релаксации и меньше продолжительность обезвоживания, тем меньше затраты энергии, если общая продолжительность процесса сушки до конечной влажности остается неизменной.

### **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. – Мурманск, 2012. – Т. 15, № 1. – С. 15–20.

2. Ершов, М. А. Расчет процессов релаксации при обезвоживании рыбы / Ершов, А. М. Ершов, В. А. Гроховский // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. Сер. Процессы и аппараты пищевых производств. – Воронеж : ВГУИТ, 2016. – № 3. – С. 37–43.

## **Использование метода криоэкструзии в производстве пептона из костно-мышечных отходов трески**

**Живлянцева Ю. В.<sup>1</sup>, Куранова Л. К.<sup>1</sup>, Голубева О. А.<sup>2</sup>** (г. Мурманск, ФГБОУ ВО "Мурманский государственный технический университет", <sup>1</sup>кафедра технологий пищевых производств, <sup>2</sup>кафедра технологического и холодильного оборудования)

**Аннотация.** В статье определена возможность применения метода криоэкструзии в технологии производства пептона из костно-мышечных отходов трески.

**Abstract.** The article reveals the possibility of using technology in krioextrusion in the technology of peptone production from bone-muscle cod waste.

**Ключевые слова:** пептоны, костно-мышечных отходов трески, криоэкструзия.

**Key words:** peptone, bone-muscle cod waste, krioextrusion

Пептоны представляют собой крупные белковые фрагменты, которые образуются в процессе гидролиза. На основе гидролиза белков получают различные препараты, широко применяемые в практике: как кровозаменители и для парентерального питания в медицине; для компенсации белкового дефицита, повышения резистентности молодняка животных в ветеринарии; как источник аминокислот и пептидов для бактериальных и культуральных питательных сред в биотехнологии; в пищевой промышленности, парфюмерии [1].

Рыбные отходы составляют важный резерв продовольственного сырья, который часто недооценивают. Отходы от разделки на филе тресковых видов рыб составляют в среднем 57–64 % от массы промытой рыбы, поступившей на разделку. В то же время они содержат значительное количество белка, который является полноценным животным белком, содержащим все белковые аминокислоты, в том числе и незаменимые.

Авторами была разработана технология получения пептонов из костно-мышечных отходов трески [2]. Гидролиз белка осуществляют ферментативным способом. Ферменты, гидролизуя белки тканей рыбы, повышают их растворимость, а также способствуют более легкому и полному отделению липидов. При этом способе используются ферменты, вырабатываемые микроорганизмами.

Одной из стадий технологического процесса является получение измельчённой массы, которую направляют на гидролиз. С этой целью традиционно сырьё подвергают размораживанию и механическому измельчению на волчках. В ходе исследований установлено, что размороженная костно-мышечная ткань трудно поддаётся измельчению. Кроме того, это достаточно длительный процесс, в ходе которого происходит снижение содержания протеина за счет потерь клеточного сока. Также при измельчении происходят процессы денатурации протеина. Физическая денатурация происходит в результате нагревания белоксодержащего сырья рабочими органами измельчителя в процессе его работы, а механическая – в результате механических воздействий рабочих органов измельчителя, приводящих к отжиму клеточного сока и крови. Т. е. на величину потерь протеина в значительной мере влияют режимы работы и конструктивные параметры оборудования для измельчения [3; 4]. Взамен этих стадий технологического процесса предлагается использовать метод криоэкструзии, применение которого позволит облегчить проведение процесса измельчения, а также исключить как потери сырья на этой стадии, так и потери ценных питательных веществ.

При использовании метода криоэкструзии измельчение происходит путём продавливанием мороженных костно-мышечных отходов трески сквозь отверстие охлаждаемой фильеры определённой формы и диаметра и разрезанием волокон сырья кристалликами льда. Использование режущей способности внутриклеточного и межклеточного льда возможно ввиду отсутствия размораживания исходного продукта.

Схема рассматриваемого технологического процесса включает в себя следующее. Подготовка блока к измельчению может осуществляться путем распила стандартного блока мороженных рыбных отходов весом 10–12 кг на 4–6 частей с использованием дисковой пилы. Начальная температура сырья может составлять как  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ , так и  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Дефростации не требуется.

Переработка подготовленного сырья производится с использованием плунжерной установки с фильерой, диаметром 50 мм, охлаждаемой до температуры сырья. Сырьё продавливается через фильеру с отверстием в форме конус-цилиндр (возможно использование фильер с отверстиями в форме песочных часов, а также конус и перевернутый конус). Длительность процесса продавливания составляет от 40 с до 1 мин.

Измельченная масса имеет вид и консистенцию мороженого фарша. Температура продукта на выходе не изменяется и равна температуре сырья

до начала переработки. Фактические потери сырья в процессе переработки с помощью криоэкструзии составляют от 1 % до 2,5 %, не считая потерь при подготовке сырья (при распиле блока). Полученную измельчённую массу можно непосредственно направлять на гидролиз, либо хранить (мороженный полуфабрикат для промпереработки) в течение определённого времени с целью дальнейшего использования для получения пептона.

С использованием метода криоэкструзии была получена партия пептона. Выход готового продукта был на 8 % выше, чем при использовании механического измельчения костно-мышечных отходов трески. Содержание белка в полученном сухом пептоне – 92,27 %, массовая доля влаги – 4,7 %, массовая доля хлористого натрия – 2,6 %, массовая доля жира – 0,3 %.

Белки пептона характеризуются полным набором белковых аминокислот, в том числе и незаменимых. Сумма заменимых и незаменимых аминокислот составляет 1026,0 мг/г белка [6].

Таким образом, процесс криоэкструзии является перспективным методом измельчения мороженого сырья, в том числе и такого трудно-поддающегося измельчению, как костно-мышечные отходы тресковых рыб, за счёт существенного снижения потерь сырья на подготовительной стадии, экономии времени и энергозатрат.

Использование криоэкструзии в технологии производства пептонов позволяет получать продукт высокого качества и значительно увеличить выход готового продукта.

### **Библиографический список**

1. Максимюк, Н. Н. О преимуществах ферментативного способа получения белковых гидролизатов / Н. Н. Максимюк, Ю. В. Марьяновская // Российская Академия Естествознания. – 2009. – № 1. – С. 34–35.
2. Живлянцева Ю. В., Куранова Л. К. Переработка отходов от разделки тресковых рыб для использования в качестве белковой основы продуктов спортивного питания // Наукові здобутки у вирішенні актуальних проблем виробництва та переробки сировини, стандартизації і безпеки продовольства : збірник праць за підсумками V Міжнародної науково-практичної конференції вчених, аспірантів і студентів (Сборник трудов IV МПК молодых учёных, аспирантов и студентов), Киев, 2015, секция 2, стр. 123.
3. Рогулев А. И., Голубева О. А. Способ измельчения биологических продуктов. Патент Российской Федерации RU 2031583 С1 от 27.03.95 бюл. № 9.

4. Голубева О. А. Экструзия как способ повышения качества продуктов [Электронный ресурс] : Процессы и аппараты пищевых производств : электронный научный журнал НИУ ИТМО Институт холода и биотехнологий. Режим доступа: <http://processes.open-mechanics.com/articles/96.pdf>. Дата рецепции материала: 10.01.2015г.

5. Куранова Л. К. Живлянцева Ю. В. Исследование биологической ценности пептона, полученного из отходов переработки водных биоресурсов Арктического региона // Морские биологические исследования: достижения и перспективы : в 3-х т. : сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, приуроченной к 145-летию Севастопольской биологической станции (Севастополь, 19–24 сентября 2016 г.) / под общ. ред. А. В. Гаевской. – Севастополь : ЭКОСИ-Гидрофизика, 2016. – Т. 3. – С. 401–403.

## **Обоснование сверхбыстрого замораживания как эффективного способа пролонгирования сроков годности рыбных кулинарных изделий с функциональными свойствами из недоиспользуемых объектов промысла арктического бассейна**

**Жмайлик В. С., Тациенко Е. А., Павлова В. В., Щетинский В. В. Шокина Ю. В.** (г. Мурманск, ФГБОУ ВО "Мурманский государственный технический университет", кафедра технологий пищевых производств, e-mail: shokinayuv@mstu.edu.ru)

**Аннотация.** Кратко представлены результаты биохимических и микробиологических изменений в рыбной кулинарной продукции (пироги рыбные, вторые рыбные блюда), изготовленной с использованием мяса ската звездчатого, подвергнутой сверхбыстрому замораживанию в целях пролонгирования сроков годности и повышения сохраняемости продукции специализированного назначения.

**Abstract.** The article briefly represents the results of biochemical and microbiological changes in fish culinary products (fish cakes and main dishes), made with the use of thorny skate meat, subjected to ultrafast freezing in order to prolong shelf life and increase the persistence of the products of special purpose.

**Ключевые слова:** скат звездчатый, рыбная кулинарная продукция, сверхбыстрое замораживание, срок годности

**Key words:** thorny skate, fish culinary products, ultrafast freezing, shelf life

В последнее десятилетие у российского потребителя резко возросла популярность вкусных и полезных несложных в приготовлении быстрозамороженных полуфабрикатов высокой степени готовности. Рыбные полуфабрикаты в этой группе продовольственных товаров постепенно занимают достойное место, хотя преобладающее положение традиционно занимают полуфабрикаты из мяса.

На кафедре технологий пищевых производств Мурманского государственного технического университета разработана широкая ассортиментная линейка кулинарных продуктов с функциональными свойствами из ската звездчатого. Проблема пролонгирования срока годности этой полезной кулинарной продукции является чрезвычайно актуальной с учетом последних тенденций продовольственного рынка.

На сегодня наиболее эффективным способом пролонгирования сроков годности пищевых полуфабрикатов высокой степени готовности является сверхбыстрое замораживание.



Интенсивная низкотемпературная обработка позволяет в максимальной степени сохранить не только пищевую ценность полуфабрикатов, но и важные для потребителя органолептические свойства. Сверхбыстрое замораживание позволяет, надежно консервируя рыбные кулинарные изделия, существенно расширить возможности их реализации через розничную торговую сеть, переводя их в категорию продуктов массового потребления.

Были проведены комплексные исследования микробиологических и биохимических изменений рыбных кулинарных продуктов:

- "Пироги рыбные со скатом и треской "На здоровье";
- "Второе рыбное обеденное блюдо "Треска и скат запеченные с картофелем и грибами".

Порядок гигиенического обоснования пролонгированных сроков годности данных продуктов соответствовал требованиям МУК 4.2.1847-04 "Санитарно-эпидемиологическая оценка обоснования сроков годности и условий хранения пищевых продуктов" (график исследования, перечень контролируемых показателей и периодичность их контроля).

Предварительно установленный срок годности составлял 4 месяца. Период исследования был увеличен в 1,2 раза с учетом коэффициента резерва, установленного МУК 4.2.1847-04.

Эксперименты подтвердили высокую сохраняемость новых рыбных кулинарных продуктов при выбранных режимах сверхбыстрого замораживания и хранения и позволили разработать и утвердить техническую документацию – Технические условия – ТУ 9266-019-00471633 "Вторые рыбные обеденные блюда охлажденные и замороженные" и ТУ 9266-035-00471633 "Продукция кулинарная рыбомучная из ската звездчатого" и Технологические инструкции к ним.

## **Пастеризация продуктов из гидробионтов: обзор современных исследований и проблематика**

**Жук А. А., Кайченев А. В.** (г. Мурманск, ФГБОУ ВО "Мурманский государственный технический университет", кафедра автоматизации и вычислительной техники, e-mail: zhukaa@mstu.edu.ru)

**Аннотация.** В статье приводится обзор современных исследований на тему пастеризации консервной продукции из гидробионтов. Определяются проблемы процесса пастеризации. Рассматривается подход к проведению процесса пастеризации с точки зрения автоматического управления.

**Abstract.** The article offers a review of modern research about the pasteurization for canned food from hydrobionts. Problems of pasteurization process are determined. The approach to perform a pasteurization process with automatic control is considered.

**Ключевые слова:** пастеризация, тепловая обработка, консервированные продукты, гидробионты, автоматическое управление.

**Key words:** pasteurization, heat treatment, canned food, hydrobionts, automatic control.

Пастеризацией называют процесс умеренной тепловой обработки продукта при температуре, как правило, не превышающей 100 °С. Пастеризацию выполняют для уничтожения нетермостойкой микрофлоры и уменьшения количества спорообразующих микробов (бактерий). Пастеризация применяется в пищевой промышленности для обработки продуктов питания с целью увеличения срока их хранения и обеспечения гарантированной микробиологической безопасности.

В отличие от стерилизации, которая представляет собой термическую обработку при температуре выше 100 °С, пастеризация оказывает менее деструктивное воздействие на продукт, что позволяет сохранить в нём полезные вещества, а также получить хорошие органолептические показатели, такие как вкус, цвет, запах, консистенцию.

Пастеризованные консервы, безусловно, более высококачественные, более ценные в пищевом отношении продукты, по сравнению со стерилизованными, в которых потери витаминов, незаменимых аминокислот, ненасыщенных жирных кислот и других микронутриентов в 1,5–2 раза превышают потери аналогичных веществ при пастеризации [1].

Таким образом, можно сформулировать основную проблему процесса пастеризации: с одной стороны, необходимо обеспечить надёжную микро-

биологическую безопасность консервов, с другой стороны, не ухудшить качественные показатели продукта.

Большой вклад в разработку и научное обоснование технологий изготовления консервов и полуконсервов из гидробионтов внесли учёные федерального государственного бюджетного научного учреждения "Атлантический научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии" (ФГБНУ "АтлантНИРО") в Калининграде – Артюхова С. А., Квасницкая А. А., Капитанова А. В. и др.

В 1996 г. Квасницкая А. А. и Капитанова А. В. зарегистрировали патент на изобретение "Способ приготовления пастеризованных рыбных консервов с ветчинной структурой". Способ относится к производству рыбных деликатесных консервов. Использование мягких режимов пастеризации позволяет обеспечить сохранность незаменимых факторов питания белковой, липидной и витаминной природы. Изготовление пастеризованных рыбных консервов возможно как в обычных металлических банках, так и в формочках или пакетах из полимерных материалов [3].

В 2001 г. Квасницкая А. А., Артюхова С. А., Мартынова Е. Т., Капитанова А. В. зарегистрировали патент на изобретение "Способ определения продолжительности пастеризации консервов из рыбы и морских беспозвоночных". Данное изобретение относится к пищевой промышленности и может быть использовано при разработке и научном обосновании, а также при проверке режимов пастеризации консервов группы "Д" из рыбы и морских беспозвоночных. Способ предусматривает стандартное определение продолжительности пастеризации путем выбора микробиологической тест-культуры, установления кинетических констант термоустойчивости спор, D и Z и расчета требуемой летальности режима пастеризации по формуле. Изобретение позволяет обеспечить микробиологическую безопасность пастеризованных консервов и увеличить срок их годности до 6 месяцев при температуре от 0 до 5 °С [2].

В 2004 г. Квасницкая А. А. и Капитанова А. В. опубликовали статью "Технология производства пастеризованных консервов из гидробионтов". В статье разработана технологическая схема производства четырёх групп пастеризованных консервов из гидробионтов. Приведены требования к проведению основных технологических процессов их производства, даны микробиологические нормативы на сырье, пищевые материалы, полуфабрикаты

и готовую продукцию. Показано изменение микробиологических, физико-химических и органолептических показателей нескольких видов пастеризованных консервов в процессе хранения. Установлены физико-химические показатели пастеризованных консервов, согласующиеся с органолептической оценкой их качества при установлении срока годности [4].

В 2004 г. Квасницкая А. А. публикует статью "Микробиологическое и технологическое обоснование режимов пастеризации консервов из гидробионтов". В статье предлагается научное обоснование выбора тест-микрорганов для определения нормативной летальности процесса пастеризации консервов из гидробионтов. Представлены исследования по обоснованию значений требуемой летальности режимов пастеризации консервов из рыбы и морепродуктов, разработана формула для их расчетов. Даны нормативные летальности для 2-х групп рыбных консервов. Показано, что такие физико-химические показатели, как содержание общей влаги, водоудерживающая способность формованных изделий, рН, активность воды ( $A_w$ ) в пастеризованных рыбных консервах влияют на их стабильность при хранении [4].

В 2005 г. Квасницкая А. А. публикует статью по теме "Пастеризация кулинарной продукции из гидробионтов – перспективное направление в повышении качества консервов". В статье рассмотрены разработка и научное обоснование технологии производства пастеризованных консервов из гидробионтов, основные технологические операции производства [4].

В 2016 г. исследователи Астраханского государственного технического университета – М. Е. Цибизова, Н. Д. Аверьянова, А. В. Ажгалиева – публикуют статью "Расширение ассортимента рыбных пастеризованных консервов". В статье рассмотрена возможность расширения ассортимента рыбных пастеризованных консервов (полуконсервов) на основе рыбного фарша. Проведено моделирование рецептур полуконсервов, апробирована возможность включения в их состав гелеобразующего наполнителя, полученного на основе рыбного бульона из коллагенсодержащих отходов карпа, куриных субпродуктов (сердце), изучен их химический состав [5].

Создание новых видов консервов и методов тепловой обработки требует строгого научного обоснования и утверждения в установленном порядке. Как показал обзор патентных и научных источников в настоящее время в России проведено небольшое число исследований по разработке методов пастеризации продуктов из гидробионтов, и основаны они на использовании преимущественно двух параметров – температуры и продолжительности

процесса. Эти параметры в совокупности определяют эффект пастеризации – критерий микробиологической безопасности продукта.

Традиционные температурно-временные режимы, используемые в процессе пастеризации, приводят к значительному превышению нормативного эффекта пастеризации, что приводит к снижению качества продукта и увеличению энергетических затрат. Так сформулирована вторая проблема процесса пастеризации.

Одним из путей решения указанных проблем является автоматическое управление процессом пастеризации. Оптимальное автоматическое управление позволит повысить качество продукта, снизить затраты и повысить экономическую эффективность производства в целом.

Для разработки способа оптимального автоматического управления процессом пастеризации целесообразно воспользоваться методом компьютерного моделирования. Использование адекватных моделей позволит получить оптимальный температурно-временной режим, который обеспечит требуемый эффект пастеризации и позволит сохранить полезные вещества и микронутриенты в продукте.

Предложенный способ пастеризации отличается от традиционного современным подходом к технологии тепловой обработки продуктов из гидробионтов с применением средств и методов автоматизации.

Научно-исследовательская работа по разработке и исследованию способа автоматического управления процессом пастеризации продуктов из гидробионтов позволит в дальнейшем применить данный метод на промышленных автоклавах, которые применяются для изготовления консервной продукции на судах рыбопромыслового флота. Это предопределяет актуальность и практическую значимость научно-исследовательской работы по данному направлению.

### **Библиографический список**

1. Щадящие способы стерилизации / В. А. Гроховский, С. Ю. Дубровин, А. М. Ершов [и др.] // Электронный учебно-методический комплекс дисциплины Технология рыбы и рыбных продуктов [Электронный ресурс] : сайт / Федер. гос. бюджетное образоват. учреждение высш. проф. образования "Мурм. гос. техн. ун-т". – 2016. – Режим доступа: <http://fish-tech.mstu.edu.ru/part4/coursebook.shtml>. – Загл. с экрана. – Данные соответствуют 28.02.2017.

2. Способ определения продолжительности пастеризации консервов из рыбы и морских беспозвоночных / А. А. Квасницкая, А. С. Артюхова [и др.] // Научная электронная библиотека eLibrary.ru [Электронный ресурс] : сайт. – Режим доступа: <http://elibrary.ru/item.asp?id=17376062>. – Загл. с экрана. – Данные соответствуют 28.02.2017.

3. Квасницкая, А. А. Способ приготовления пастеризованных рыбных консервов с ветчинной структурой / А. А. Квасницкая, А. В. Капитанова // Научная электронная библиотека eLibrary.ru [Электронный ресурс] : сайт. – Режим доступа: <http://elibrary.ru/item.asp?id=17551565>. – Загл. с экрана. – Данные соответствуют 28.02.2017.

4. Гидробионты // Государственная публичная научно-техническая библиотека СО РАН [Электронный ресурс] : Web ИРБИС : сайт. – Режим доступа: [http://webirbis.spsl.nsc.ru/irbis64r\\_01/cgi/cgiirbis\\_64.exe?Z21ID=](http://webirbis.spsl.nsc.ru/irbis64r_01/cgi/cgiirbis_64.exe?Z21ID=)

5. &I21DBN=CH\_PRINT&P21DBN=CH&S21STN=1&S21REF=&S21FMT=FULLW\_print&C21COM=S&S21CNR=555&S21P01=0&S21P02=0&S21P03=S=&S21STR=гидробионты. – Загл. с экрана. – Данные соответствуют 28.02.2017.

6. Цибизова, М. Е. расширение ассортимента рыбных пастеризованных консервов / М. Е. Цибизова, Н. Д. Аверьянова, А. В. Ажгалиева // Пища. Экология. Качество [Электронный ресурс] : труды XIII Междунар. науч.-практ. конф. (Красноярск, 18-19 марта 2016 г.) / ФАНО России, Минобрнауки РФ, Сиб. науч.-исслед. и технол. ин-т перераб. с.-х. продукции, ФГБОУ ВО Красноярский ГАУ, СФНЦА РАН – Новосибирск, 2016. – С. 385–389.

## К вопросу комплексного использования фукусовых водорослей

**Куранова Л. К., Николаенко О. А., Ершов М. А., Пилипенко А. А., Яворский А. С.** (г. Мурманск, ФГБОУ ВО "Мурманский государственный технический университет", кафедра технологий пищевых производств)

**Аннотация.** В статье рассмотрены вопросы использования фукусовых водорослей для выработки кулинарной, пастеризованной, стерилизованной пищевой продукции и полисахаридов. Представлена технологическая схема комплексной переработки водорослей. Приведён перечень нормативных документов на выпуск разработанной продукции.

**Abstract.** The article discusses the use of fucus algae for the production of culinary, pasteurized, sterilized food products and polysaccharides. The technological scheme of complex processing of algae is presented. The list of normative documents for the production of developed products is given.

**Ключевые слова:** фукусовые водоросли, пищевая продукция, полисахариды, комплексная переработка, нормативные документы.

**Key words:** fucus algae, food products, polysaccharides, complex processing, regulatory documents.

Из фукусовых водорослей в Баренцевом и Белом морях встречаются *Ascophyllum nodosum*, *Fucus distichus*, *F. serratus*, *F. spiralis*, *F. vesiculosus*, *F. inflatus*, *Pelvetia canaliculata* и *Halidrys siliquosa*. Промысловыми являются массовые крупные водоросли – аскофиллум (*A. nodosum*) и фукусы (*F. vesiculosus*, *F. distichus*, *F. serratus*) [1]. Запасы фукусовых водорослей в Баренцевом море достигают 200–250 тыс. т [2].

Морские водоросли продуцируют большое количество различных химических соединений, обладающих выраженным биологическим и фармакологическим действием в отношении различных тканей, органов систем и функций животных организмов.

Химический состав бурых водорослей весьма разнообразен. Помимо белковых веществ и жира они содержат комплекс полисахаридов, таких как:

– фукоидан – полисахарид, состоящий из блоков фруктозы. Это сильнейший иммуномодулятор: он усиливает процессы фагоцитоза (уничтожение бактерий и чужеродных частиц), увеличивает количество белых кровяных клеток в организме и стимулирует выработку жизненно необходимых иммунных клеток. Способность фукоидана уничтожать раковые клетки делает его одним из самых перспективных средств в онкологии;

– альгинат – гетерополимер, образованный двумя остатками полиуроновых кислот, эффективный энтеросорбент: сорбирует и выводит из организма не только радионуклиды и тяжелые металлы, но и токсины органического происхождения. Альгинаты способны стимулировать процессы регенерации, усиливать эпителизацию тканей. 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 эмульгаторов, стабилизаторов, желирующих и влагоудерживающих компонентов.

– маннит – шестиатомный спирт. Его используют как заменитель сахара для больных диабетом, а также как добавку, препятствующую образованию комков в молочных и других продуктах.

– ламинаран – биополимер, основная цепь которого построена из остатков глюкопиранозы.

Особенностью клеток многих бурых водорослей является способность накапливать йод. Йод улучшает ассимиляцию белка, усвоение фосфора, кальция и железа, активизирует ряд ферментов. Под влиянием йода уменьшается вязкость крови, понижаются тонус сосудов. Йод, содержащийся в бурых водорослях, представлен как в минеральной форме, так и в органически связанном виде, в основном с белками водорослей. Йод участвует в функционировании щитовидной железы, обеспечивая образование гормонов (тироксина и трийодтиронина). Продукция из бурых водорослей рекомендуется в качестве антизобных препаратов, так как йод, находящийся в комплексе с аминокислотами, эффективно усваивается организмом человека.

Бурые водоросли, помимо всего прочего, являются богатым источником витаминов С, В<sub>2</sub> и А.

Фукусы обладают следующими полезными свойствами:

- обладают антисептическим действием;
- способствуют выведению из организма радионуклидов и тяжелых металлов;
- повышают иммунитет;
- имеют противовирусное, противомикробное действие;
- нормализуют различные виды обмена веществ;
- препятствуют тромбообразованию;
- помогают при ревматизме, гипертонии, атеросклерозе и т. д.

Поэтому проблема комплексного и рационального использования этого ценного вида сырья, в том числе и в пищевых целях, является актуальной.



Цель работы: изучение фукусовых водорослей Арктического региона и разработка исследование возможности использования фукуса для производства пищевых продуктов (консервов, соусов, кулинарной и пастеризованной продукции) и биополимеров.

С целью определения возможности использования фукусов в производстве пищевой продукции проведены микробиологические и токсикологические исследования сухих водорослей на соответствие требованиям СанПиН 2.3.2.1078-01 [3]. В результате установлено, что качество сухого фукуса по микробиологическим и токсикологическим показателям соответствует требованиям, предъявляемым к сырью, направляемому на выпуск пищевой продукции.

Изучена набухаемость фукуса (способность сухой водоросли восстанавливать первоначальную форму) в зависимости от режимов восстановления: используемого восстанавливающего раствора, степени измельчения сухой водоросли, продолжительности и температуры экспозиции. В качестве критерия использовали величину коэффициента восстановления ( $K_v$ ), определяемую по формуле:

$$K_v = \frac{m_1 \cdot 100}{m_0}, \%,$$

где  $m_1$  – масса восстановленного фукуса, г;

$m_0$  – масса сухого фукуса, г.

Экспериментально установлено, что набухаемость сухого фукуса зависит от вида водорослей: в большей степени при прочих равных условиях набухает фукус пузырчатый (*F. vesiculosus*); наибольшей восстановительной способностью обладает вода, степень измельчения фукусов и температура экспозиции при восстановлении фукуса практически не влияют на его способность к набуханию. Обоснован оптимальный режим восстановления фукусов: растворитель – вода, гидромодуль 10 (для вида *F. vesiculosus*), или 5 (для вида *Ascophyllum nodosum*), температура экспозиции (18–25) °С, продолжительность экспозиции 1 час.

Разрабатывался широкий спектр продукции с использованием фукусовых водорослей [4]. 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.

Авторами разработаны технологии производства рыбных консервов с овощами и фукусом в масле и в соусах, а также в желирующих заливках. В качестве рыбного сырья использовали путассу, мойву, филе тресковых видов рыб (сайда, пикша, треска). В результате экспериментальных работ авторами установлено, что при использовании водоросли в консервах предварительная термическая обработка не требуется: фукус доводится до готовности под действием высокой температуры в процессе стерилизации.

На рис. 1 представлена общая схема разработанной стерилизованной и пастеризованной продукции с использованием фукуса.

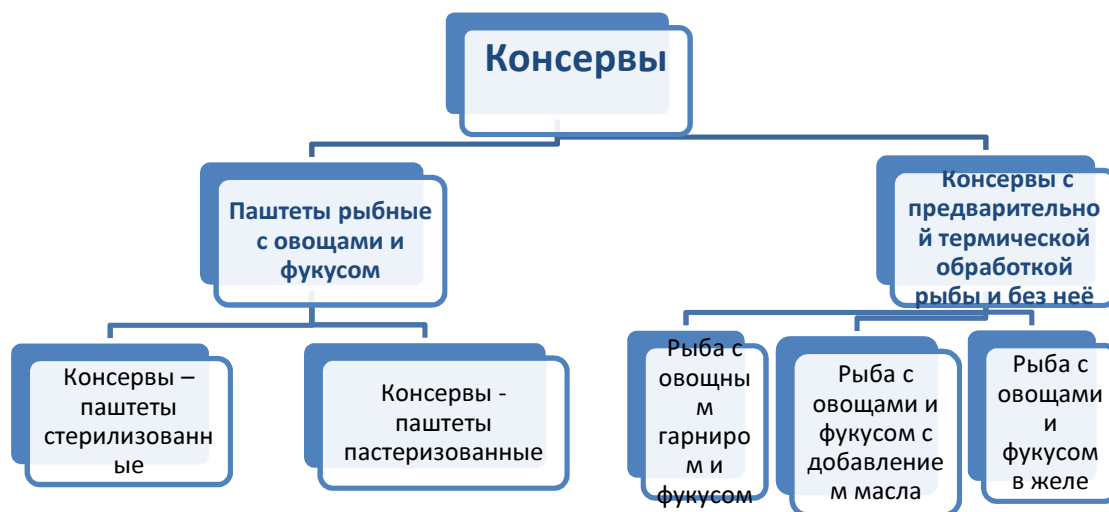


Рисунок 1 - Виды консервов с фукусом

В связи с тем, что ткани фукусовых водорослей содержат большое количество клетчатки, их дальнейшее использование в пищевой кулинарной продукции невозможно без дополнительной тепловой обработки – варки, которая необходима для улучшения органолептических свойств фукусов и повышения их усвояемости организмом человека. Варёный фукус непосредственно используется для получения таких пищевых продуктов, как салаты, рыбно-овощных паштеты, полуконсервы (пастеризованные консервы) [5].

Отходами при изготовлении продукции, требующей варки водоросли, являются водные фукусовые экстракты, которые представляют собой растворы биополимеров с высокими реологическими свойствами. Проведёнными исследованиями доказана целесообразность использования фукусовых экстрактов в качестве загустителей, например, в рецептурах соусов для

консервов, а в сочетании с желатиной – для получения желирующих заливок, используемых для приготовления консервов из рыбы в желе [6–8].

Исследованиями качественных характеристик продукции экспериментально подтверждена высокая биологическая ценность всех видов разработанной пищевой продукции и установлена функциональность салатов – по содержанию йода, а консервов-паштетов из рыбы, овощей и фукуса – по содержанию йода, кальция, магния и фосфора.

Одним из направлений использования углеводных биополимеров водорослей является получение альгината натрия. Разработана технология выделения альгината экстракцией альгиновых кислот из восстановленного сухого фукуса с последующей обработкой альгины бикарбонатом натрия. Полученный альгинат натрия представляет собой хорошо растворимый в воде аморфный порошок светло-коричневого цвета без постороннего запаха с массовой долей влаги 7 %. Исследованиями реологических характеристик продукта установлено, что полученный альгинат натрия является высоковязким (вязкость 1 %-го водного раствора – 154,3 сСт).

В результате широкого спектра проведённых исследований разработана комплексная технология переработки фукусовых водорослей, представленная на рис. 2.

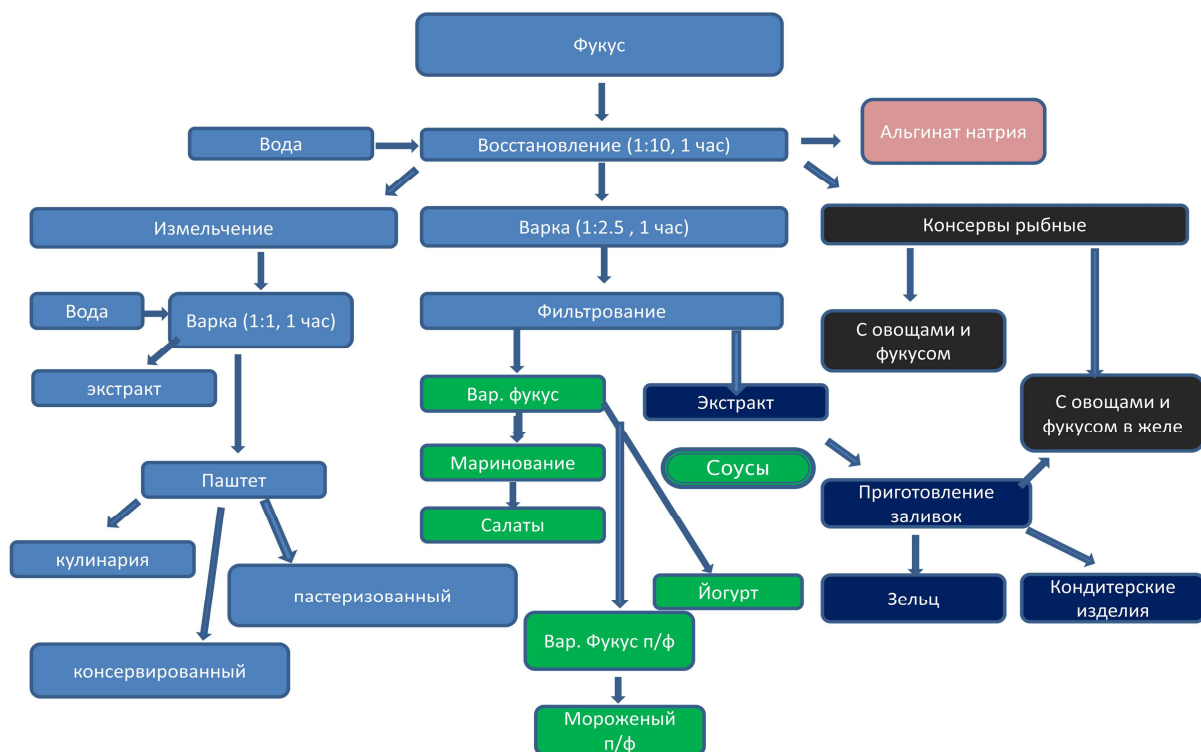


Рисунок 2 – Комплексная схема переработки фукусовых водорослей

Разработаны и утверждены комплекты нормативных документов на выпуск продукции с использованием фукуса:

– ТУ 9271-038-00471633-2014 "Консервы рыбные. Рыба с овощами и фукусом. Технические условия" и ТИ 83-2014 по изготовлению консервов из рыбы с овощами и фукусом в ассортименте;

– ТУ 9271-050-00471633-2015 "Консервы-паштеты из рыбы, овощей и фукуса. Технические условия" и ТИ 050-2015 изготовлению консервов-паштетов из тресковых видов рыб, овощей и фукуса в ассортименте;

– ТУ 10.20.25.111-032-00471633 "Консервы рыбные. Рыба в желе. Технические условия" и ТИ 032-2016 по изготовлению консервов рыбных в желе в ассортименте;

– ТУ 10.20.25-056-00471633-2016 "Паштеты рыбные с овощами и фукусом. Технические условия" (кулинария) и ТИ по изготовлению паштетов рыбных с овощами и фукусом (кулинария) в ассортименте.

Разработаны проекты нормативно-технических документов на продукцию с использованием фукуса:

– Проект ТУ 9271-036-00471633-14 "Консервы из тресковых видов рыб в соусах. Технические условия" и проект ТИ 036-2014 по изготовлению консервов из тресковых видов рыб в соусах;

– Проект ТУ 10.20.25.111-059-00471633-2016 "Фукус варёный полуфабрикат для промпереработки. Технические условия" и ТИ 059-2016 по изготовлению фукуса варёного-полуфабриката для промпереработки;

– Проект ТУ 10.20.25.111-060-00471633-2016 "Фукус варёный мороженый полуфабрикат для промпереработки. Технические условия" и ТИ 059-2016 по изготовлению фукуса варёного мороженого.

**Вывод.** Разработан и подготовлен к внедрению в промышленность широкий спектр комбинированной кулинарной, пастеризованной, консервированной продукции, обладающей функциональными свойствами за счёт использования рыбы, овощей и фукусовых водорослей.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект 16-16-00076.*

### **Библиографический список**

1. Облучинская, Е. Д. Технология лекарственных и лечебно-профилактических средств из бурых водорослей [Текст] / Е. Д. Облучинская. – Апатиты : Изд-во КНЦ РАН, 2005. – 164 с.

2. Макаров М. В., Макаров В. Н., Шошина Е. В. Биология и экология ламинариевых, фукусовых и красных водорослей // Промысловые и перспективные для использования водоросли и беспозвоночные Баренцева и Белого морей. Апатиты : Изд. КНЦ РАН. 1998. С. 154–210.

3. Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности и пищевых продуктов. СанПиН 2.3.2.1078-01 / ФГУП "ИнтерСЭН". – М., 2002. – 168 с.

4. Разработка комбинированных функциональных продуктов с использованием фукусовых водорослей / Л. К. Куранова, О. А. Николаенко, В. А. Гроховский, С. Ю. Дубровин, В. И. Волченко, А. С. Яворский, А. А. Пилипенко // Рыбное хоз-во. 2017. № 1. С. 101–103.

5. Фукусовые водоросли Арктического региона – характеристика, направления использования / М. А. Варзугина, Р. Н. Макачук, А. С. Яворский, О. А. Николаенко, Л. К. Куранова // Известия высших учебных заведений. Арктический регион. 2015. № 1. С. 46–52.

6. Разработка технологии соуса на основе растительного масла с использованием фукусовых водорослей // О. А. Николаенко, Л. К. Куранова, М. А. Варзугина // Наука и образование – 2014 [Электронный ресурс] : материалы междунар. науч.-техн. конф., Мурманск, 24–28 марта 2014 г. / Мурман. гос. тех. ун-т. – Электрон. текст. дан. (128 Мб). – Мурманск : МГТУ, 2014, С. 704–708.

7. Food concentrated emulsion systems with using *fucus*. Svetlana Derkach, Olga Nikolaenko, Ljudmila Kuranova, Marija Varzugina. The 28<sup>th</sup> Conference of the European Colloid and Interface Society (ECIS 2014), to be held on September 7-12, 2014, in Haifa, Israel.

8. Использование новых видов заливок на основе полисахаридов в технологии консервов / О. А. Николаенко, Л. К. Куранова, Ю. А. Кучина, Н. Г. Воронько // Современные эколого-биологические и химические исследования, техника и технология производств. (Мурманск, 08 апреля 2016 г.) : Материалы междунар. науч.-практ. конф. В двух частях / Мурман. гос. тех. ун-т. – Мурманск : МГТУ, 2016, ч. 2. С. 65–69.

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

**Мищенко В. В., Гроховский В. А., Петров Б. Ф.** (г. Мурманск, г. Мурманск, ФГБОУ ВО "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, обогащённых растительными добавками для расширения ассортимента рыбной продукции и целесообразно, и актуально как в масштабе всей страны, так и отдельно взятой российской семьи.

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 сырья, хранении, размораживании, разделки рыбы на филе, мойке, посоле в пряно-солевом растворе, подготовке растительного сырья, измельчении ингредиентов из растительного сырья, 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 при температуре +2 –1 °С.

Одной из главных задач был выбор ингредиентного состава продукта. В качестве дополнительного сырья 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, В<sub>1</sub> В<sub>2</sub> В<sub>6</sub>, 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 сырья заключалась в следующем: яблоко было замариновано на 12 часов в кисло-сладком маринаде с использованием уксусной кислоты и яблочного уксуса, после маринования яблоки натерли на мелкой терке. Морковь подвергали термической обработке до полуготов-

ности. Грецкий орех измельчали на кухонной терке. 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) 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 +1 –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 оптимальные 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.

## **К созданию пастеризованных консервов из филе тресковых и лососевых видов рыб**

**Петрова К. Н., Гроховский В. А., Куранова Л. К.** (г. Мурманск, ФГБОУ ВО "Мурманский государственный технический университет", кафедра технологий пищевых производств)

**Аннотация.** Проведены исследования по разработке нового вида пастеризованных консервов (полуконсервов) с использованием филе трески, филе лосося и оливкового масла. Разработана рецептура, подобран наиболее приемлемый температурно-временной режим пастеризации созданных полуконсервов, изготовлены их образцы. Изучен химический состав, подтверждающий высокую пищевую ценность готового продукта. Результаты микробиологических исследований пастеризованных консервов показали безопасность изготовленных продуктов.

**Abstract.** Research has been carried out on the development of new types of pasteurized canned food (semi-canned) using cod fillets, salmon fillets and olive oil. A recipe was developed that matched the most acceptable temperature-time regime for the pasteurization of the created semi-canned food, and made their samples. The chemical composition confirming the high nutritional value of the finished product is studied. The results of microbiological studies of pasteurized canned food showed the safety of manufactured products.

**Ключевые слова:** треска, лосось, оливковое масло, консервы, режим пастеризации, пастеризирующий эффект рыбных консервов, полуконсервы.

**Key words:** Cod, salmon, olive oil, canned food, pasteurization regime, pasteurizing effect of canned fish, semi-canned food.

Рыба и морепродукты играют большую роль в вопросах сбалансированного питания. Наиболее надежным способом консервирования рыбы является изготовление консервов.

При изготовлении стерилизованных рыбных консервов в результате высокотемпературной (более 100 °С) обработки их содержимого наряду с положительными аспектами (обеспечение кулинарной готовности, а также микробиологической безопасности и качества продукции в течение длительного времени) происходит частичное разрушение витаминов и других ценных нутриентов, значительная деструкция белков.

С целью максимального сохранения вкусовых и полезных свойств продукта было принято решение использовать более щадящий режим тепловой обработки, а именно пастеризацию, которая осуществляется при температурах от 70 до 100 °С.

Цель данной работы – разработать технологию производства пастеризованных консервов из тресковых и лососевых видов рыб.

В качестве основного сырья в данной работе выбраны: атлантическая треска (*Atlantic cod*) и атлантический лосось (*Atlantic salmon*).

Данный выбор объясняется тем, что мясо трески – это достаточно популярный продукт в Мурманской области. Это источник белковых соединений и ценнейших аминокислот, необходимых для нормального функционирования всех систем в организме. Но, так как в мясе трески содержание жира незначительно, было принято решение дополнить состав консервов источником полиненасыщенных жирных кислот (омега -3, -6), за счёт введения в рецептуру филе лососевых видов рыб.

На первом этапе работы была разработана рецептура нового вида пастеризованных консервов (полуконсервов) из филе трески и лосося в оливковом масле "Треска и лосось филе в оливковом масле".

На следующем этапе работы осуществлялся подбор режима пастеризации. С этой целью при изготовлении продукции в банках 2 (масса нетто 160 г) варьировали температуру греющей среды (80, 85, 90 и 95 °С), длительность стадии пастеризации оставалась неизменной и составляла 60 мин. Работы проводились на оборудовании консервного участка Учебно-экспериментального участка МГТУ в автоклаве Н2-ИТА 602.

Изготовленные по вышеописанным режимам образцы полуконсервов хранили при температуре от 0 до 6 °С, часть из них отбирали для оценки по микробиологическим показателям. Результаты показали, что полуконсервы, изготовленные по всем четырём режимам, соответствуют требованиям СанПиН 2.3.2.1078-01, пункт 1.3., инд.1.3.2.7., что подтверждает безопасность данной продукции (табл. 1).

Таблица 1 – Результаты микробиологических исследований консервов "Треска и лосось филе в оливковом масле"

Наименование показателя, единица измерения	НД на метод определения	Значение показатели по НД	Результат испытаний
КМАФАнМ, КОЕ в 1,0 г, не более	ГОСТ 10444.15-94	$2,0 \times 10^2$	Менее $2,0 \times 10^2$
БГКП, в 1,0 г	ГОСТ 31747-2012	Не допускаются	Не обнаружены
<i>S.aureus</i> , в 1,0 г	ГОСТ 31746-2012	Не допускаются	Не обнаружены
Сульфитредуцирующие клостридии, в 1,0 г	ГОСТ 29185-2014	Не допускаются	Не обнаружены
Сальмонеллы, в 25 г	ГОСТ 31659-2012	Не допускаются	Не обнаружены

Проведена оценка качества изготовленных образцов полуконсервов по органолептическим показателям, результаты которой представлены на рис. 1.

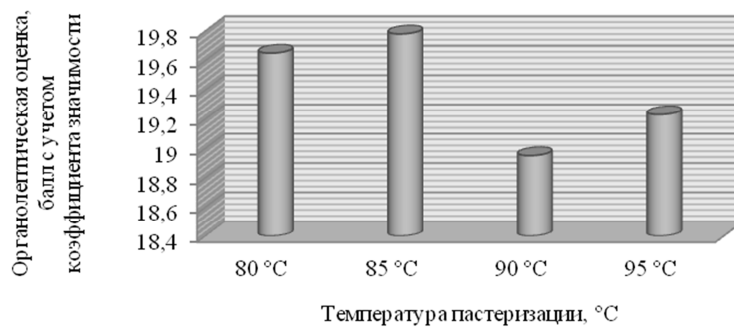


Рисунок 1 – Оценка качества полуконсервов, изготовленных по разным режимам пастеризации

На основании проведённой оценки качества консервов ( $K_{\text{зн}} = 19,78$ ) был выбран режим пастеризации, который описывается формулой  $\frac{15 - 60 - 20}{85^{\circ}\text{C}}$ , стерилизация и охлаждение водой.

По выбранному режиму изготавливались полуконсервы. В процессе пастеризации ежеминутно фиксировали: температуру греющей среды в автоклаве и в трех банках с помощью термодатчиков прибора "Ellab" (рис. 2). По полученным данным рассчитано значение фактического пастеризующего эффекта, которое составило  $F_{\text{ф}} = 111$  условных минут.

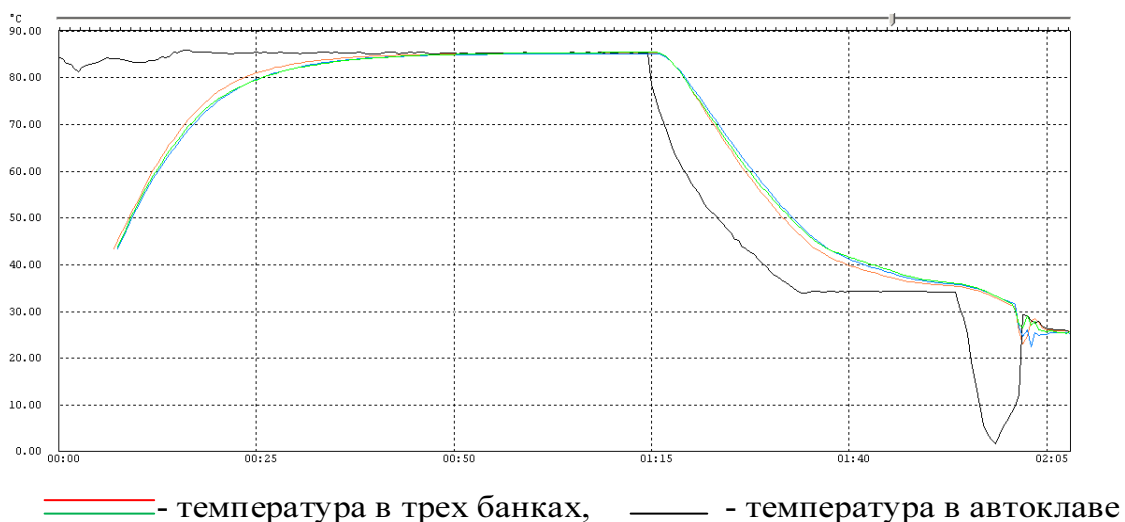


Рисунок 2 – Изменение температуры продукта и греющей среды автоклава при пастеризации консервов

Консервы заложены на хранение при температуре (4–6) °C и относительной влажности воздуха 75 % для установления срока годности.

В изготовленных по подобранному режиму пастеризации консервах определены химический состав и энергетическая ценность продукта (табл. 2).

Таблица 2 – Химический состав консервов "Треска и лосось филе в оливковом масле"

Показатели	Результаты
Влага, %	61,12
Белок, %	17,98
Жир, %	19,7
Зола, %	2,27
Энергетическая ценность, ккал/100 г	252

Изготовленные по выбранному режиму пастеризации образцы нового вида пастеризованных консервов получили высокую органолептическую оценку дегустаторов.

### Выводы

1. Проведены экспериментальные исследования по созданию нового вида пастеризованных рыбных консервов с использованием филе трески, филе лосося и оливкового масла.

2. Подобран режим пастеризации консервов "Треска и лосось филе в оливковом масле".

3. Получен диплом за разработку технологии пастеризованных консервов из тресковых и лососевых видов рыб на IV Международной конференции "Рыболовство в Арктике: современные вызовы, международные практики, перспективы". 22-23.03.2017, г. Мурманск.

*Работа финансируется Российским Научным Фондом, проект 16-16-00076.*

### Библиографический список

1. Куранова, Л. К. О необходимости разработки новых режимов стерилизации для консервов из печени трески // Л. К. Куранова, В. А. Гроховский / Производство рыбной продукции: проблемы, новые технологии, качество : материалы IX международной научно-практической конференции. Калининград, АтлантНИРО, 2013, 0,17 п.л.

2. Технология рыбы и рыбных продуктов : учебник для вузов / Артюхова С. А. [и др.] ; под ред. А. М. Ершова. – [2-е изд.]. – Москва : Колос, 2010. – 1063 с. : ил.

3. Квалиметрия и управление качеством пищевой промышленности / Н. И. Дунченко, В. С. Кочетов, В. С. Янковская, А. А. Коренкова. – М. : Изд-во РГАУ – МСХА имени К. А. Тимирязева, 2010. – 287 с.

## **Анализ реологических свойств модифицированных природных продуктов из хрящей ската звездчатого при обосновании технологии натуральных рыбных кулинарных изделий с функциональными свойствами**

**Попов М. М., Новожилов М. П., Шокина Ю. В.** (г. Мурманск, ФГБОУ ВО "Мурманский государственный технический университет", кафедра технологий пищевых производств)

**Аннотация.** Кратко представлены результаты исследования химического состава (массовая доля воды, белка, жира, минеральных веществ, углеводов, рН), физических свойств (объемная плотность) и реологических свойств (кинематическая вязкость, температура плавления, прочность геля, эмульгирующая способность, стойкость эмульсии) бульонов из хрящей ската звездчатого, полученных при разных значениях соотношения воды и хрящей при варке, а также свойств гелей, полученных на их основе. Обоснована возможность использования бульона из хрящей ската звездчатого в технологии изготовления рыбных студней, рыбы заливной, рыбы в желе и рыбных зельцев повышенной пищевой ценности.

**Abstract.** The article summarizes the results of studies of the chemical composition (mass fraction of water, protein, fat, minerals, carbohydrates, pH), physical properties (bulk density) and rheological properties (kinematic viscosity, melting point, gel strength, emulsifying capacity, emulsion stability) of broth from the cartilage of thorny skate, obtained at different values of the ratio of water and cartilage during cooking, as well as the properties of the gels obtained on their basis. Article as well studies the possibility of using the broth from the thorny skate cartilage in the technology of production of fish jelly and jelly-based products with a high nutritional value.

**Ключевые слова:** скат звездчатый, бульон из хрящей, реологические свойства.

**Key words:** thorny skate, cartilage-made broth, rheological properties

К модифицированным природным продуктам относятся бульоны, полученные путем термической обработки рыбного сырья, содержащего коллаген. В работе исследована возможность использования рыбного бульона, получаемого на основе вторичного пищевого сырья – хрящей ската звездчатого, для изготовления ланспигов в технологии натуральных рыбных кулинарных изделий – рыбы в желе, рыбных зельцев и студней. Экспериментальную оценку функционально-технологических свойств рыбных бульонов проводили по следующим показателям:

- массовая доля сухих веществ (СВ), %;
- массовая доля общего азота (ОА), %;

- массовая доля жира (Ж), %;
- массовая доля золы (З), %;
- значение рН (водородного показателя);
- кинематическая вязкость, м<sup>2</sup>/с;
- эмульгирующая способность (ЭС), %;
- стойкость эмульсии (СЭ), %;
- плотность, кг/м<sup>3</sup>.

Определение перечисленных выше показателей проводили в зависимости от температуры бульонов, величины гидромодуля, определяемой как соотношение при варке воды и хрящей ската звездчатого.

Полученные данные свидетельствуют о нарастании вязкости, плотности, а также СЭ и ЭС бульонов – показателей, характеризующих их способность образовывать при охлаждении гели с высокой прочностью (от 101,5 до 200 г/см<sup>2</sup>) и высокой температурой плавления (от 26 до 35 °С), с увеличением массовой доли ОА и снижением гидромодуля до соотношения 1 : 1.

Установлена оптимальная длительность термической обработки – варки бульонов, составившая 1,5 ч при температуре от 94 до 96 °С.

Высокое содержание в хрящевой ткани ската звездчатого хондроитинсульфата в отношении которой доказано хондропротекторное, ангиопротекторное и противовоспалительное действие на организм человека, позволяет рассматривать любые продукты на ее основе, в том числе бульоны, как функциональные, т. е. обладающие профилактическим действием в отношении ряда социально значимых неинфекционных заболеваний.

Проведенные исследования решают задачу комплексного использования рыбного сырья для производства пищевых продуктов массового потребления с измененным химическим составом, функциональными свойствами, специализированного назначения, обозначенную приоритетной задачей развития пищевой и перерабатывающей промышленности Российской Федерации на период до 2020 г.

## Разработка продуктов питания для спортсменов с использованием рыбных белков

**Прокопченко Ю. А., Ершов М. А.** (г. Мурманск, ФГБОУ ВО "Мурманский государственный технический университет", кафедра технологий пищевых производств)

**Аннотация.** Статья посвящена вопросам возможности разработки белковых концентратов на основе рыбных белков, а так же применению их в питании спортсменов. Автор приводит достоинства и недостатки использования рыбного сырья в качестве источника белка для питания спортсменов.

**Abstract.** The article is devoted to the development of protein concentrates based on fish proteins, as well as their use in nutrition of athletes. The author suggests the use of fish raw materials, pointing to our advantages. Brings one of the ways of producing protein concentrate.

**Ключевые слова:** рыбное сырье, белковый концентрат, спортивное питание.

**Key words:** fish, protein powder, protein concentrate, sports nutrition.

Организм человека нуждается в правильном и сбалансированном питании. Современный темп жизни человека зачастую мешает ему питаться правильно и регулярно. В результате возникает риск развития различных заболеваний, имеющих тяжелые необратимые последствия.

Создание продукции здорового питания – это одна из приоритетных задач современно науки. На сегодняшний день в продаже можно найти большое количество биологически активных добавок к пище – БАДов, продукции продуктов лечебно-профилактического назначения, продуктов для профилактики различных заболеваний и укрепления защитных функций организма.

Человек, ведущий активный образ жизни, как никто нуждается в правильном, сбалансированном питании. Вопрос питания всегда стоит остро и для спортсмена-любителя, и для профессионального атлета.

Взрослому человеку в нормальных условиях жизни требуется в среднем 1,3–1,4 г белка на 1 кг массы тела в сутки, а при физической работе – 1,5 г и более. Это составляет 96–132 г в сутки для мужчин и 82–92 г – для женщин.

Спортсменам требуется в среднем от 2,0 до 2,5 г белка на 1 кг массы тела в сутки. В метаниях молота, беге на короткие и марафонские дистанции, тяжелой атлетике, боксе и борьбе – от 2,3 до 2,5 г. В многодневных велосипедных гонках потребность в белках возрастает до 3,0 г на 1 кг массы тела [1].



Изобретение в XX в. белковых концентратов существенно упростило спортсменам потребление нужного количества белка в сутки.

На сегодняшний день белковые концентраты довольно популярны среди спортсменов и людей, ведущих активный образ жизни. Однако за рубежом они так же популярны среди людей, которые следят за своим питанием.

Пищевые белковые концентраты завоевали свою аудиторию благодаря простому использованию, а также из-за высокой питательной ценности.

Основным сырьем для производства пищевых концентратов является молоко и продукты его переработки. Большую часть на рынке занимает сывороточный протеин, далее идет яичный альбумин, растительные протеины, полученные из пшеницы и гороха, а также говяжий протеин.

Высокое содержание лактозы в сыворотке делает операцию по очистке сывороточного концентрата довольно дорогостоящей, так как при сепарировании сыворотка пропускается через керамические мембраны с очень малыми отверстиями. Они свободно пропускают молекулы жиров и углеводов лактозы, но задерживают более крупные белковые фракции. Проблема в том, что получить отверстия одинакового диаметра технически крайне затруднительно, поэтому фильтрация не отличается высокой чистотой. На мембране оседает смешанная масса, содержание протеина в которой от 35 до 85 %. Таким образом, сывороточный концентрат – не всегда является чистым протеином. Он может содержать довольно значительное количество жиров и лактозы [1].

Растительный протеин имеет меньшую биологическую ценность в отличие от белков молока.

К сожалению, из-за специфических органолептических показателей рыбное сырье практически не используется для создания белковых концентратов.

Рыба и морепродукты являются важнейшими компонентами пищи человека. Они имеют огромное значение в качестве источников белков, жиров, минеральных веществ, содержат такие физиологически важные элементы, как калий, кальций, магний, железо, фосфор и комплекс необходимых для организма человека витаминов. Белок рыбы отличается высокой усвояемостью. По скорости переваримости рыбные и молочные продукты идентичны и занимают первое место [2].

Использование рыбы в качестве сырья для производства белкового концентрата имеет следующие достоинства: отсутствие углеводов, высокая пи-

щевая ценность, наличие витаминов и веществ, участвующих в белковом обмене, низкая калорийность.

Выпуск концентрата рыбного белка может быть организован по технологии производства рыбной кормовой муки. Однако для концентрата рыбного белка по показателям безопасности и функциональным свойствам предъявляются более высокие требования, чем для рыбной муки, которая предназначена для корма животных.

К недостаткам использования рыбного сырья для продукции спортивного питания можно отнести неприятные рыбный вкус и запах, которые могут являться неприемлемыми характеристиками для потенциальных потребителей данной продукции. Эту проблему можно решить путем удаления экстрактивных веществ большей части жировой фракции. Для экстракции применимы методы, которые основываются на использовании органических растворителей.

Для создания белковых коктейлей предполагается использование стабилизаторов. Например, конжаковая камедь позволит получить желаемую консистенцию. Порошок конжаковой камеди не имеет вкуса, тем самым не повлияет на вкусовые качества готового продукта. Для придания вкусовых качеств возможно использование такого подсластителя, как сукралоза. Он идеально подходит для применения в данной продукции, так как не прибавляет излишней калорийности.

Таким образом, рыбное сырье, после соответствующей обработки, может быть использовано в производстве белковых концентратов для создания продукции питания спортсменов.

### **Библиографический список**

1. Суточная норма протеина в диете спортсмена // SportWiki: энциклопедия научного бодибилдинга. URL: [http://sportwiki.to/Суточная\\_норма\\_протеина\\_в\\_диете\\_спортсмена/](http://sportwiki.to/Суточная_норма_протеина_в_диете_спортсмена/) (дата обращения: 20.03.2017).
2. Константинова Л. Л. Сырье рыбной промышленности : учеб. пособие / Л. Л. Константинова, С. Ю. Дубровин. – СПб. : ГИОРД, 2005.

## **Обоснование шокового замораживания с целью пролонгирования сроков годности фаршевых полуфабрикатов из мяса ската звездчатого**

**Саенкова И. В., Новожилова Е. А., Шокина Ю. В.** (г. Мурманск, ФГБОУ ВО "Мурманский государственный технический университет", кафедра технологий пищевых производств)

**Аннотация.** Кратко представлены результаты биохимических и микробиологических изменений в фаршевой продукции (тефтели рыбные), изготовленной с использованием мяса ската звездчатого, подвергнутой сверхбыстрому замораживанию в целях пролонгирования сроков годности и повышения сохраняемости продукции специализированного назначения.

**Abstract.** the article summarizes the results of biochemical and microbiological changes in the products (fish meatballs), made with the use of the thorny skate's meat subjected to ultra-fast freezing in order to prolong shelf life and increase the persistence of the products of special purpose.

**Ключевые слова:** скат звездчатый, фаршевые изделия, сверхбыстрое замораживание, срок годности.

**Key words:** thorny skate, meat products, ultrafast freezing, shelf life.

В работе исследовано влияние шокового замораживания фаршевых рыбных полуфабрикатов из ската звездчатого на микробиологические и биохимические процессы, а также на органолептические показатели с целью гигиенического обоснования сроков годности новой пищевой продукции.

Фаршевый полуфабрикат "Тефтели рыбные из ската с добавлением трески", изготовленный по разработанной технологии с однократной термической обработкой (подсушивание в жарочном шкафу при температуре 180 °С в течение 15 мин с последующим охлаждением до температуры  $3 \pm 1$  °С), замораживали до температуры минус 18 °С в аппарате шоковой заморозки, после чего упаковывали без вакуума в пакет из полимерных материалов и складывали на хранение при той же температуре на предполагаемый срок годности 120 суток плюс резерв 24 суток с учетом коэффициента резерва, установленного МУК 4.2.1847-04 "Санитарно-эпидемиологическая оценка обоснования сроков годности и условий хранения пищевых продуктов". Полный срок исследований составлял 144 суток.

С установленной МУК 4.2.1847 периодичностью в продукции определяли микробиологические показатели, регламентируемые СанПиН 2.3.2.10789-01

"Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов" – количество мезофильных аэробных и факультативно анаэробных микроорганизмов, бактерии группы кишечной палочки, листерии, сульфит-редуцирующие клостридии, патогенные – сальмонеллы, золотистый стафилококк, а также плесени и дрожжи. Для формирования более полной картины изменений, ведущих к порче продукции, определяли также ряд показателей, свидетельствующих о биохимических изменениях – массовую долю аминного азота и массовую долю азота летучих оснований, а также органолептические показатели.

В течение всего срока исследований отмечена плавная динамика нарастания значений всех перечисленных микробиологических и биохимических показателей при этом органолептическая оценка продукции оставалась практически без изменений, обеспечивая уровень качества около 90 % на 144-е сутки хранения. Микробиологические показатели безопасности фаршевой продукции не достигли предельно допустимых значений в течение всего предполагаемого срока годности с учетом резерва на возможные нарушения холодильной цепочки хранения.

Анализ полученных экспериментальных данных позволил обоснованно установить пролонгированный срок годности новой продукции, полученной путем шокового замораживания – 120 суток с даты изготовления, хранение при температуре не выше минус 18 °С.

## Изучение кинетики обезвоживания смеси, состоящей из фарша рыбы и растительных компонентов

**Саонов Е. И.** (г. Мурманск, ФГБОУ ВО "Мурманский государственный технический университет", кафедра технологий пищевых производств)

**Аннотация.** В статье рассматриваются результаты обезвоживания смеси, состоящей из фарша рыбы и сухих измельченных растительных компонентов: пшеничной и соевой муки. Смесь обезвоживалась в форме пластин. Представлены кривые кинетики обезвоживания смеси.

**Abstract.** The article deals with the results of dehydration of a mixture consisting of minced fish and dried ground vegetable components: wheat and soy flour, in various proportions. The mixture was dewatered in the form of plates. Curves of the kinetics of dewatering of the mixture are presented.

**Ключевые слова:** кинетика обезвоживания, рыбный фарш.

**Key words:** kinetics of dehydration, fish minced meat.

Цель эксперимента – оценить влияние состава смеси, состоящей из фарша рыбы и сухих измельченных растительных компонентов, на кинетику конвективного обезвоживания в искусственных условиях.

В экспериментальных исследованиях использовалась путассу неразделанная мороженая, по качеству соответствующая требованиям нормативно-технической документации.

Из рыбы изготавливался однородный фарш, без видимых крупных костей и частей кожи. В фарш добавлялись пшеничная и соевая мука. Соотношение соевой и пшеничной муки 2 : 1. Для получения однородной консистенции смесь тщательно перемешивалась с помощью электрического волчка.

Варианты смеси фарша рыбы и растительных компонентов приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Варианты смеси фарша рыбы и растительных компонентов

Составляющие смеси	Вариант 1	Вариант 2	Вариант 3
Фарш путассу	0,4	0,35	0,25
Растительные компоненты	0,6	0,65	0,75

Начальная влажность смеси на общую массу для варианта 1 составила 59,5 %, для варианта 2 – 55,6 %, для варианта 3 – 48,3 %.

Смесь направляли на конвективное обезвоживание в виде пластин толщиной 15 мм. Обезвоживание проводили на универсальной коптильно-сушильной установке (УКСУ) [1]. Для предотвращения чрезмерного подсыхания поверхности рыбы, препятствующего процессу сушки рыбы, и в целях экономии электрической энергии применяли режимы релаксации поверхностных слоев смеси. Для этого в течение 30 мин через каждые 3 ч процесса сушки в автоматическом режиме прекращалась подача электрической энергии на трубчатые электронагреватели, а циркуляционный вентилятор УКСУ работал при минимальной производительности. В течение этого периода создавались условия для перераспределения влаги по толщине смеси, состоящей из фарша рыбы и растительных компонентов [2]. Первый режим релаксации начинался после четырех часов обезвоживания, так как в течение этого времени скорость сушки максимальна, а уплотнённая поверхность с плохими влагопроводными свойствами еще не сформировалась. На рис. 1 представлены зависимости изменения температуры в камере УКСУ во время процесса обезвоживания и релаксации. Процессы релаксации на графике представлены существенным падением температуры воздуха в камере.

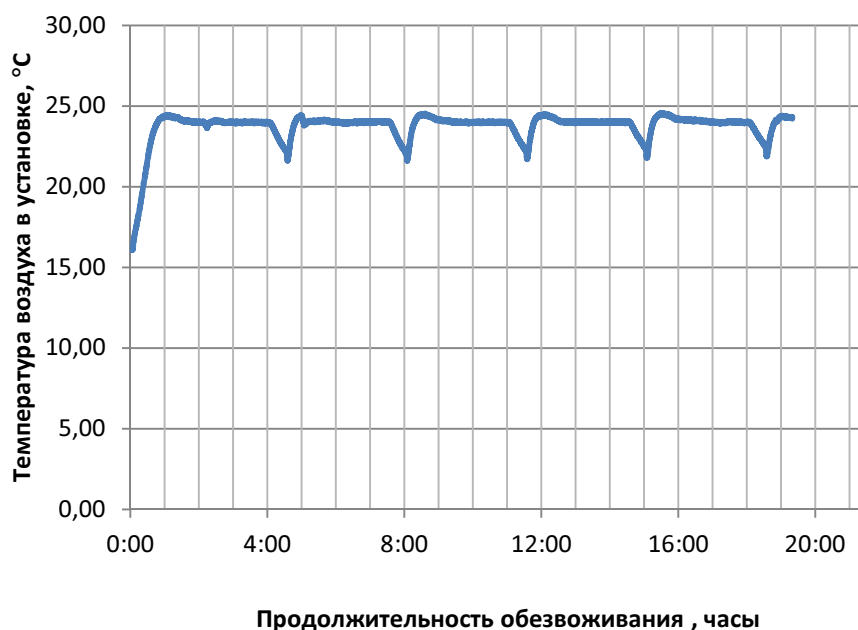


Рисунок 1 – Изменения температуры в камере УКСУ при обезвоживании смеси, состоящей из фарша рыбы и растительных компонентов

Параметры процесса обезвоживания задавались на панели оператора УКСУ: температура в сушильной камере 24 °C; скорость сушильного агента 3 м/с.

Во время процесса сушки средняя относительная влажность воздуха составила 35 %. Относительная влажность воздуха в установке определялась по разнице температур сухого и смоченного термометров с использованием психрометрических таблиц.

Необходимая для построения кривых кинетики обезвоживания влажность смеси на сухую массу  $\omega_i^c$ , (%), в соответствующие моменты процесса обезвоживания, определялась по формуле

$$\omega_i^c = \frac{m_i \cdot 100}{m_c - m_i}, \quad (1)$$

где  $m_i$  – масса рыбы в определенный момент времени, кг;

$m_c$  – масса сухого вещества в рыбе, кг.

Для определения массы сухого вещества  $m_c$  в рыбе использовалась формула:

$$m_c = m_0 \cdot \left(1 - \frac{\omega_0^0}{100}\right), \quad (2)$$

где  $m_c$  – масса рыбы в начальный момент обезвоживания, кг;

$\omega_0^0$  – начальная влажность рыбы на общую массу, %.

Полученные экспериментальные зависимости текущей влажности на сухую массу  $\omega^c$  от времени обезвоживания  $\tau$  использовались для построения кривых кинетики обезвоживания.

Кривая кинетики обезвоживания смеси состоящей из фарша рыбы и растительных компонентов для варианта 1 представлена на рис. 2.

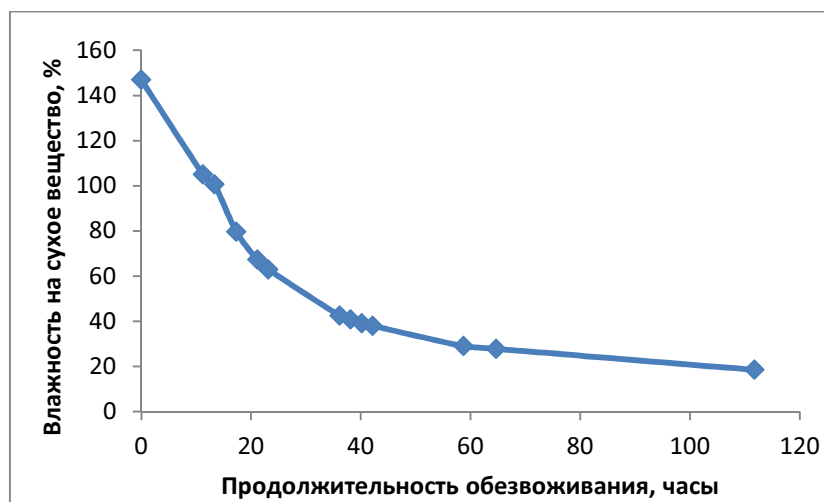


Рисунок 2 – Кривая кинетики обезвоживания смеси состоящей из фарша рыбы и растительных компонентов для варианта 1

Кривая кинетики обезвоживания смеси состоящей из фарша рыбы и растительных компонентов для варианта 2 представлена на рис. 3.

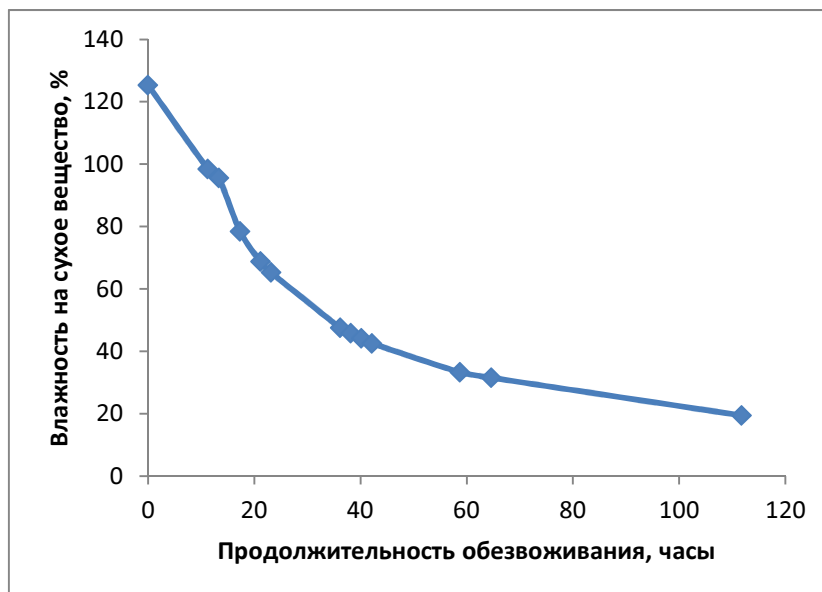


Рисунок 3 – Кривая кинетики обезвоживания смеси состоящей из фарша рыбы и растительных компонентов для варианта 2

Кривая кинетики обезвоживания смеси состоящей из фарша рыбы и растительных компонентов для варианта 3 представлена на рис. 4.

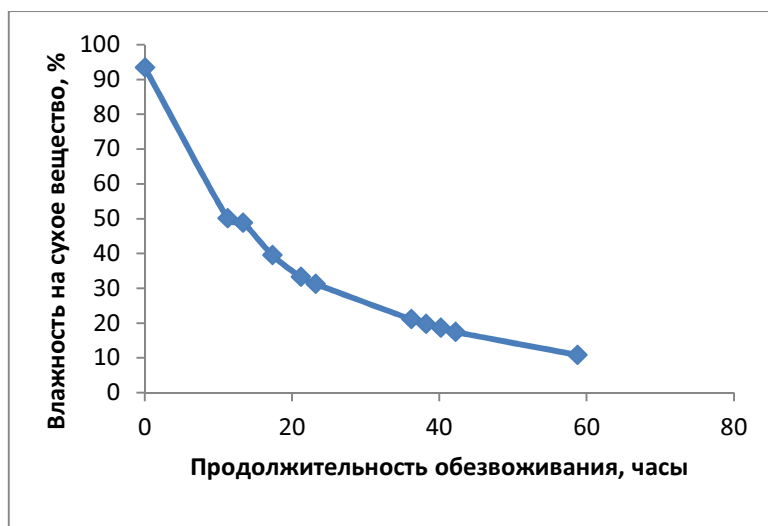


Рисунок 4 – Кривая кинетики обезвоживания смеси состоящей из фарша рыбы и растительных компонентов для варианта 3

Обезвоженная смесь может быть использована в качестве полуфабриката при производстве комбикормов для лососевых видов рыбы [3].

На основании проведенных экспериментов можно сделать предварительный вывод, что обезвоживание образцов варианта 1 и варианта 2 про-



исходит недостаточно эффективно, средний темп обезвоживания для этих образцов составил, соответственно, 1,15 и 0,95 %/час. Наиболее приемлемая скорость обезвоживания наблюдалась у смеси под вариантом 3, средний темп обезвоживания для этого образца составил 1,86 %/час. Рассмотренные кривые кинетики обезвоживания имеют схожую форму. Наблюдаемые различия кривых обезвоживания в основном связаны с начальной влажностью смеси.

### **Библиографический список**

1. Ершов А. М. Универсальная коптильно-сушильная установка для полугорячего, холодного копчения и вяления рыбы / А. М. Ершов, М. А. Ершов, В. А. Похольченко ; Мурман. гос. техн. ун-т // Рыбное хозяйство. – 2010. – № 6. – С. 103–104.

2. Ершов А. М. Интенсификация процессов обезвоживания рыбы за счет восстановления влагопроводных свойств объекта обработки / А. М. Ершов, М. А. Ершов // Современные эколого-биологические и химические исследования, техника и технология производств : мат. межд. научно-практ. конф. – Мурман. гос. техн. ун-т, 2016. – С. 20–21.

3. Разработка высокопродуктивных комбикормов для выращивания лососевых видов рыб / Ершов А. М., Дубровин С. Ю., Ершов М. А., Меренков А. С., Семенихина М. Е., Колосова Е. А. // Современные эколого-биологические и химические исследования, техника и технология производств : мат. межд. науч.-практ. конф. – Мурман. гос. техн. ун-т, 2016. – С. 110–112.

## **Исследование питательных свойств кормового криофарша путассу**

**Титова С. А.<sup>1</sup>, Куранова Л. К.<sup>1</sup>, Голубева О. А.<sup>2</sup>** (г. Мурманск, ФГБОУ ВО "Мурманский государственный технический университет", <sup>1</sup>кафедра технологий пищевых производств, <sup>2</sup>кафедра технологического и холодильного оборудования)

**Аннотация.** Представлены результаты исследований питательной ценности кормового криофарша путассу, полученные путём анализа его химического, аминокислотного, минерального состава. Установлена токсическая безопасность продукта, его высокая кормовая ценность.

**Abstract.** Presented the results of studies of the nutritive value of cryo minced fish feed made from blue whiting, obtained by analyzing its chemical, amino acid, mineral composition. Installed the toxic safety of the product, its high feeding value.

**Ключевые слова:** корма, рыба, криофарш, криоэкструзия.

**Key words:** feed, fish, cryo minced fish feed, cryoextrusion.

Одним из главных факторов, определяющих здоровье животных, является полноценное и правильное питание, обеспечивающее их нормальный рост, развитие, поддержание в норме гомеостаза, адаптацию к окружающей среде, что способствует профилактике многих заболеваний и повышает продуктивность. В свою очередь, неправильное и нерациональное кормление отрицательно сказывается на функционировании всего организма, в частности, изменяется обмен веществ, что может привести к развитию патологических процессов в животном организме. Организовать правильное кормление можно при регулировании качества и количества корма применительно к физиологическим потребностям животных [1].

Питание – это сложный процесс взаимодействия между организмом животного и поступающими в него кормовыми средствами. В этом процессе питательные вещества кормов воздействуют на организм животного не изолированно друг от друга, а в комплексе. Основным показателем полноценности этого комплекса в питании животного является его сбалансированность в соответствии с потребностями животных в энергии и сухом веществе, протеине, углеводах, жирах, минеральных элементах, витаминах и других биологически активных веществах [2].

В свою очередь, скармливание сельскохозяйственным животным и птице кормовой продукции из гидробионтов обеспечивают проявление нормальных физиологических функций их организма. Такие продукты могут быть использованы как в качестве основного корма, так и кормовой добавки, явля-

ющейся в рационе дополнительным компонентом, регулирующим количество и соотношение питательных веществ.

Мурманская область как приморский регион обладает высоким потенциалом развития добычи водных биологических ресурсов, в первую очередь, рыбы, вот почему вопросы разработки и внедрения малоотходных и безотходных технологий её переработки приобретают здесь особую актуальность.

Технология получения кормового фарша из рыбы, основанная на применении метода криоэкструзии [3], позволяет вовлечь в переработку без предварительного размораживания и последующего консервирования полученного продукта трудно поддающееся традиционной разделке маломерное рыбное сырьё (сайку, путассу), использовать вторичное рыбное сырьё – отходы от разделки рыбы (головы, жабры, позвоночник, плавники, кожа, обрезки мяса рыб).

При получении фарша методом криоэкструзии измельчение происходит продавливанием сырья сквозь отверстия охлаждаемой фильеры, что сопровождается разрезанием волокон мышечной ткани сырья кристалликами внутриклеточного и межклеточного льда. Использование режущей способности льда возможно ввиду отсутствия дефростации сырья, что позволяет избежать значительных потерь ценных питательных веществ, а также временных и энергетических затрат на повторную заморозку полученного продукта [4].

Безусловно, повышение биологической полноценности кормов имеет первоочередное значение в улучшении качества продукции животноводства и птицеводства, вот почему важно исследовать состав и свойства кормовых продуктов, получаемых в результате внедрения новых технологий их приготовления.

В целях оценки питательных свойств полученного продукта были проведены исследования общего химического состава путассу мороженой и фаршей из путассу, полученных традиционным методом (в соответствии с ТУ 9283-018-0469805) и методом криоэкструзии. Сравнительные данные (в пересчете на усредненную влагу 78 %) представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Химический состав мороженой путассу и кормовых фаршей, %

№ п/п	Вид сырья	Вода	Белок	Жир	Зола
1	Путассу целая	78	17,0	2,08	2,92
2	Криофарш из путассу	78	17,1	2,95	1,95
3	Кормовой фарш из путассу	78	15,2	3,65	3,15

Путассу относится к белковым, маложирным (тощим) рыбам, содержание белка в неразделанной рыбе колеблется, в зависимости от сезона, от 15,8 до 17,2 %. В результате проведенных исследований было установлено, что измельчение сырья путем продавливания через охлаждаемую фильеру позволяет минимизировать потери питательных веществ, в том числе полностью исключить потери белка. Кроме того, сравнение иных показателей состава целой рыбы и криофарша (жира, золы) позволяет сделать вывод о том, что химический состав путассу по окончании процесса измельчения остаётся практически неизменным.

В полученном продукте также было исследовано содержание основных минеральных веществ. Так, было установлено, что содержание таких важных макроэлементов как кальций и фосфор в испытуемых образцах составляет 0,78 % и 0,43 % соответственно.

Калорийность 100 г продукта составляет 87 ккал.

Аминокислотный состав кормового продукта обуславливает его биологическую ценность, в этой связи представляло интерес определить содержание аминокислот в кормовом рыбном фарше, полученном методом криоэкструзии. Результаты исследований представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Аминокислотный состав, аминокислотный скор (АКС) и коэффициент утилитарности незаменимых аминокислот ( $K_i$ ) белков криофарша из путассу

Аминокислота	Содержание, мг/г белка	Эталонные значения, мг/г белка	АКС, %	$K_i$
Триптофан	н/о*	6	–	–
Лизин	51,9	45,0	115	0,39
Гистидин	23,5	15,0	157	0,29
Треонин	39,5	23,0	172	0,26
Цистеин		22 (метионин+цистеин)	45	1
Метионин	10,0			
Валин	50,0	39,0	128	0,35
Изолейцин	40,9	30,0	136	0,33
Лейцин	68,7	59,0	116	0,39
Тирозин	39,5	38,0 (фенилаланин+тирозин)	195	0,23
Фенилаланин	41,6			
Аргинин	65,7			
Аспарагиновая кислота	128,1			
Серин	155,3			
Глутаминовая кислота	46,4			
Пролин	н/о*			
Оксипролин	н/о*			

Окончание табл. 2

Аминокислота	Содержание, мг/г белка	Эталонные значения, мг/г белка	АКС, %	$K_i$
Глицин	52,8			
Аланин	61,4			
Таурин	12,3			
Сумма незаменимых аминокислот, $\sum A_i$	365,6	277,0		

\*) не определялись

Белки криофарша характеризуются практически полным набором белковых аминокислот. Сумма незаменимых аминокислот составляет 365,6 мг/г белка. В том числе: 50,0 мг валина, 40,9 мг изолейцина, 78,7 мг лейцина, 51,9 мг лизина, 10,0 мг метионина, 4,0 мг триптофана, 39,5 мг треонина, 41,6 мг фенилаланина, 23,5 мг гистидина. В минимальном количестве в белках криофарша содержится – метионин (10,0 мг/г белка), в максимальном – серин (155,3 мг/г белка).

Качество белков оценивали по сбалансированности их аминокислотного состава в сравнении с эталонным белком [5]. Расчет сводился к вычислению аминокислотного сора – процентного содержания каждой из незаменимых аминокислот в исследуемом белке по отношению к их содержанию в белке, принятом за идеальный. В белке криофарша единственной лимитирующей аминокислотой является метионин, сора которого составляет 45 %.

Биологическую ценность белков рассчитывали по коэффициенту рациональности ( $R_c$ ), который учитывает как недостаток, так и избыток незаменимой аминокислоты в белке, т. е. даёт наиболее правдоподобную характеристику сбалансированности белка [6]. Коэффициент рациональности криофарша путассу –  $R_c = 0,33$ .

Известно, что аминокислоты, главным образом, незаменимые, являются термолабильными компонентами, поэтому для обеспечения их минимальных потерь в производственном процессе целесообразно использовать наиболее щадящие, низкотемпературные способы обработки [7], к которым, безусловно, можно отнести получение кормового фарша с использованием криоэкструзии.

Важным критерием, определяющим пригодность рыбного сырья для производства кормовой продукции, является его токсикологическая безопасность, в целях установления которой были проведены исследования сырья (путассу мороженой), использованного для выработки криофарша, на содержание токсичных элементов, нитрозаминов, пестицидов. Результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3 – Результаты исследования токсикологической безопасности путассу мороженой

№ п/п	Наименование показателя	Единица измерения	Результат испытаний
1	Токсичные элементы		
	Свинец	мг/кг	менее 0,05
	Кадмий	мг/кг	менее 0,005
	Мышьяк	мг/кг	менее 0,05
	Ртуть	мг/кг	0,018
	Медь	мг/кг	0,82
2.	Нитрозамины		
	Сумма НДМА и НДЭА	мг/кг	менее 0,001
3	Пестициды		
	ГХЦГ	мг/кг	менее 0,003
	ДДТ и его метаболиты	мг/кг	менее 0,020
	Полихлорированные бифенилы	мг/кг	0,41

Полученный криофарш путассу также был исследован по правилам бактериологического исследования кормов, в результате которого патогенные сальмонеллы, энтеропатогенные типы кишечной палочки, токсинообразующие анаэробы, протей не были обнаружены, а общее количество микробных клеток (МАФАНМ) –  $5,6 \times 10^2$  КОЕ/г, что не превышает установленных норм для мороженой рыбы ( $1 \times 10^5$  КОЕ/г) [8].

### **Вывод**

Химический состав полученного криофарша соответствует составу целой рыбы, продукт не токсичен, имеет высокую биологическую ценность, содержит в своём составе необходимые в питании животных минеральные элементы, калорийность 100 г продукта составляет 87 ккал.

Разрабатываемая технология исключает контаминацию продукта токсинами и патогенными микроорганизмами, минимизирует потери питательных веществ в ходе производства продукта, что способствует повышению качества кормового фарша, улучшению его питательных свойств при общем снижении затрат на его производство в связи с исключением из процесса производства фарша этапов дефростации, перемешивания и повторной заморозки готового продукта.

### **Библиографический список**

1. Селютина О. С. Сравнительная фармако-токсикологическая оценка кормовых добавок для плотоядных [Электронный ресурс] // Медицинские

Диссертации : интернет портал. Режим доступа: <http://medical-diss.com/veterinariya/tsravnitelnaya-farmako-toksikologicheskaya-otsenka-kormovyhdobavok-dlya-plotoyadnyh#ixzz4bIyTdWWz>.

2. Раушенбах П. Кормовая единица [Электронный ресурс] // Библиотека по агрономии : интернет-портал. Режим доступа: <http://agrolib.ru/rasteniievodstvo/item/f00/s00/e0000934/index.shtml>. Дата рецепции материала: 15.07.2014 г.

3. Титова С. А., Голубева О. А., Куранова Л. К., Гроховский В. А. Получение кормового рыбного фарша методом криоэкструзии из замороженного рыбного сырья // Вестник ВГУИТ. 2016. № 4. С. 11–17.

4. Голубева О. А., Экструзия как способ повышения качества продуктов [Электронный ресурс] : / Процессы и аппараты пищевых производств : Электронный научный журнал НИУ ИТМО "Институт холода и биотехнологий". Режим доступа: <http://processes.open-mechanics.com/articles/96.pdf>. Дата рецепции материала: 10.01.2015 г.

5. WHO/FAO/UNU Expert Consultation. Proteins and amino acids in human nutrition. Geneva, World Health Organization, Tech. Rep. Ser., № 935, 2007. 265 p.

6. Липатов, Н. Н. Методология проектирования продуктов питания с требуемым комплексом показателей пищевой ценности / Н. Н. Липатов, И. А. Рогов // Известия вузов "Пищевая технология". – 1987. – № 2. – С. 9–15.

7. Помоз А. С. Состав и свойства отходов от переработки массовых промысловых рыб дальневосточного бассейна // Научные труды Дальневосточного государственного технического рыбохозяйственного университета. 2012. № 25. С. 116–122.

8. Гигиенические требования по безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы : СанПиН 2.3.2.1078–01 : утв. главным санитарным врачом Рос. Федерации 06.11.01. М., 2002. 164 с.

## **Влияние сверхбыстрого замораживания на биохимические и микробиологические изменения в продукции специализированного назначения из ската звездчатого "Пельмени рыбные "Трескачи"**

**Шлапак С. В., Шокина Ю. В.** (г. Мурманск, ФГБОУ ВО "Мурманский государственный технический университет", кафедра технологий пищевых производств, e-mail: shlapaksv@mstu.edu.ru)

**Аннотация.** Представлены результаты сравнения функциональных свойств новой пищевой продукции из ската звездчатого при различных способах замораживания (шокового и традиционного) и с учетом холодильного хранения при различных температурах.

**Abstract.** the article represents the results of comparing the functional properties of new food products from thorny skate with different modes of freezing (shock and traditional) and cold storage at different temperatures.

**Ключевые слова:** скат звездчатый, пельмени, шоковое замораживание.

**Key words:** thorny skate, thorny skate, fish dumplings, shock freezing.

Производство полуфабрикатов высокой степени готовности по технологии шоковой заморозки является наиболее динамично развивающимся направлением пищевой промышленности. Рыбная промышленность, ориентированная сегодня на производство преимущественно мороженой рыбы неглубокой разделки, а также консервов, копченой и соленой продукции, значительно отстает от мясной отрасли по данному направлению.

Актуальную цель исследования представляет расширение ассортимента замороженных рыбных пельменей с функциональными свойствами из сырья непромысловой добычи, обладающих не только высокой биологической ценностью, но и стабильностью качественных характеристик при хранении.

Для достижения поставленной цели сформулированы задачи:

- разработка и совершенствование технологии изготовления и хранения пельменей рыбных с использованием ската звездчатого;
- сравнительный анализ кинетики процесса шокового замораживания с кинетикой наиболее часто применяемого при производстве кулинарной продукции традиционного воздушного замораживания;
- изучение влияния режимов хранения и обоснование сроков годности рыбных пельменей, подвергнутых шоковому замораживанию в сравнении с продукцией традиционного воздушного замораживания.



Разработку рецептуры фаршевой начинки пельменей проводили по критерию достижения максимального уровня качества готовой продукции (по показателю органолептической оценки, в баллах).

Разработанная технологическая схема изготовления пельменей с использованием ската включает общие для изготовления рыбных замороженных пельменей технологические операции – подготовку теста, сырья, формование пельменей, замораживание до температуры не выше минус 18 °С и товарное оформление. Технологическая схема изготовления пельменей включает операцию бланширования крыльев ската в воде при температуре от 96 до 98 °С в течение 1 мин с целью удаления мочевины. В качестве объекта исследования выбраны пельмени сырые (полуфабрикат) и жареные.

На следующем этапе работ решали задачу исследования влияния режимов замораживания на показатели качества, пищевой и биологической ценности, а также сохраняемость доведенных до кулинарной готовности жареных пельменей и пельменей полуфабриката при замораживании различными способами (шоковым и традиционным воздушным).

Экспериментально получали температурные кривые замораживания при различных способах заморозки пельменей. Результаты эксперимента представлены на рис. 1.

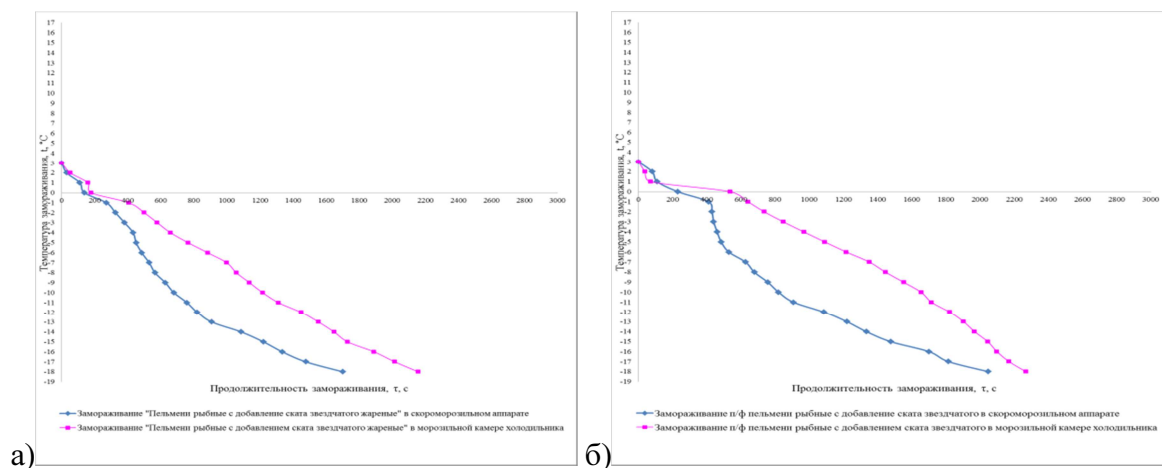


Рисунок 1 – Температурные кривые замораживания экспериментальные  
а – пельмени жареные; б – пельмени полуфабрикат

Перед замораживанием пельмени поштучно взвешивали на лабораторных весах с точностью  $\pm 1$  г. В геометрическом центре пельменя определяли начальную температуру  $t_{нач}$ , °С, (перед замораживанием), после чего пельмени направляли на замораживание по одному из представленных вариан-

тов. В морозильной камере предварительно производили измерение температуры охлаждающей среды  $t_0$ , °С при помощи игольчатой термодпары. Замораживание считали окончанным, когда температура внутри каждого пельменя достигала минус 18 °С.

По результатам эксперимента, была определена общая длительность процесса достижения в геометрическом центре пельменей температуры минус 18 °С, что позволило рассчитать среднюю линейную скорость замораживания для разных вариантов ведения процесса.

Максимальную скорость замораживания из ряда изученных режимов обеспечил вариант шоковой заморозки – более 3 см/ч.

При рассмотрении влияния шокового и традиционного режимов замораживания на процесс хранения пельменей рыбных с добавлением ската звездчатого использовали комплекс микробиологических, биохимических и органолептических показателей, а именно:

- биохимические изменения в продукте оценивали по показателю аминного азота (АА, мг%) и показателю азота летучих оснований (АЛЮ, мг%);
- микробиологические изменения оценивали по показателям в соответствии с требованиями СанПиН 2.3.2.1078 для рыбной кулинарной продукции, прошедшей тепловую обработку.

График исследования хранения рыбных пельменей разрабатывали на основе санитарно-эпидемиологической оценке обоснования сроков годности и условий хранения пищевых продуктов МУК 4.2.1847-04. Результаты исследования биохимических изменений продукции шоковой и традиционной воздушной заморозки представлены на рис. 2 и 3.

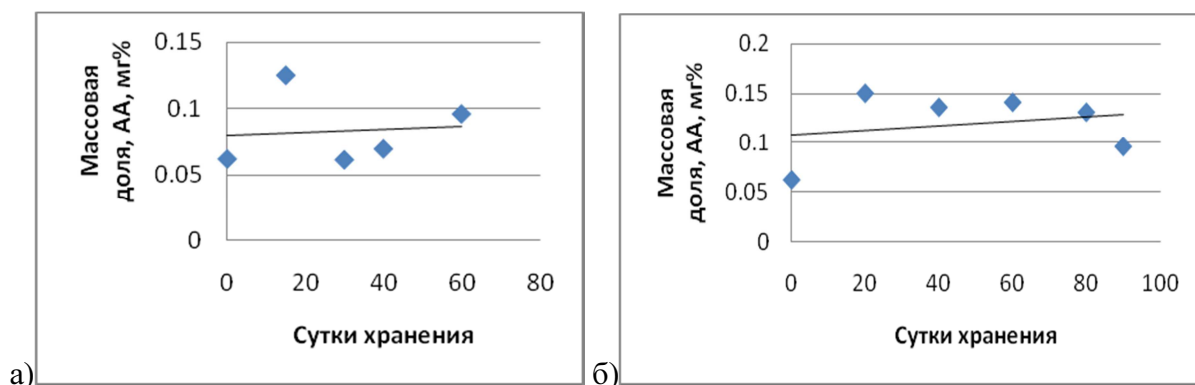


Рисунок 2 – Изменение показателя АА при хранении пельменей (полуфабриката) в одинаковых условиях: а – при традиционной заморозке; б – при шоковой заморозке

Как видно из рис. 2 и рис. 3, нарастание показателя АА в продукции традиционной воздушной заморозки протекает более интенсивно, чем в продукции шоковой заморозки.

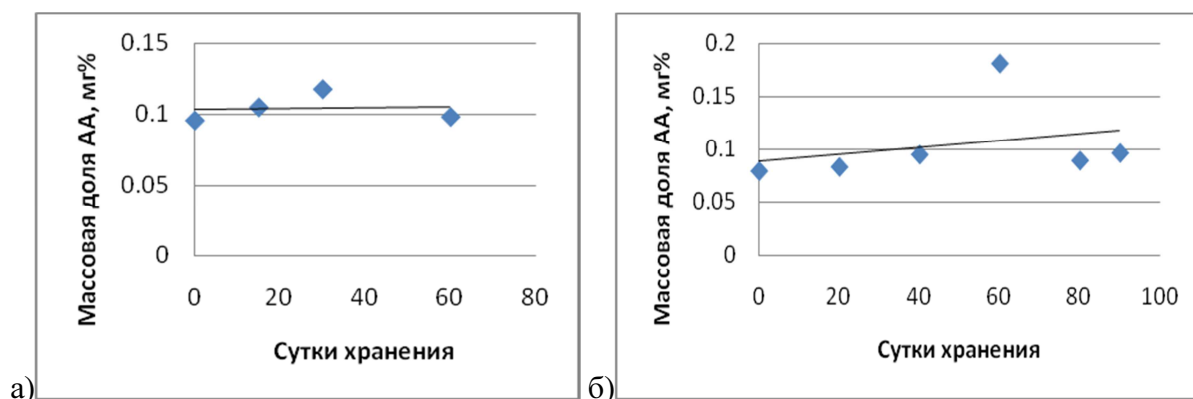


Рисунок 3 – Изменение показателя АА при хранении в одинаковых условияхпельменей рыбных жареных: а – при традиционной воздушной заморозке; б – при шоковой заморозке

Микробиологические исследования показали, что максимальный срок годностипельменей рыбных не превышает 2 месяцев для традиционного воздушного замораживания, а для шокового замораживания – 3 месяцев.

Органолептическая оценка продуктов проводилась в начале и в конце предполагаемого срока хранения и показала незначительное снижение уровня качества продукта до 92–95 %.

Проведенными исследованиями подтверждено, что при выбранных режимах замораживания и хранения,пельмени рыбные сырые и жареные соответствуют требованиям показателей качества и безопасности продукции.

### Библиографический список

1. Антипова, Л. В. Методы исследования мяса и мясных продуктов / Л. В. Антипова, И. А. Глотова, И. А. Рогов. – М. : Колос, 2001 – 376 с.
2. Способ получения кулинарной продукции из ската колючего. Пат. 2495599 Российская Федерация, МПК А23L 1/325 (2006.01) / Ю. В. Шокина, Щетинский В. В., Обухова Н. Е. ; заявитель и патентообладатель МГТУ. – заявл. № 2012123490/13, 06.06.2012 ; опубл. 20.10.2013, Бюлл. № 29. – 8 с.
3. Шокина, Ю. В. Научные основы производства рыбопродуктов : лабораторный практикум / Ю. В. Шокина. – СПб. : ГИОРД, 2003. – 88 с.
4. Исследование допустимых сроков хранения продукции из колючего ската / А. М. Ершов, Б. Ф. Петров, В. В. Корчунов, Е. А. Анохина // Наука и образование – 2003 : материалы Всерос. науч.-техн. конф. – Мурманск : МГТУ, 2003. – Ч. 4. – С. 181–182.

## Некоторые аспекты реализации принципа непрерывного действия в конструкции инфракрасного дымогенератора

Шокин Г. О.<sup>1</sup>, Шокина Ю. В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> (г. Мурманск, ФГБОУ ВО "Мурманский государственный арктический университет", e-mail: shokinayuv@mstu.edu.ru)

<sup>2</sup> (г. Мурманск, ФГБОУ ВО "Мурманский государственный технический университет", кафедра технологий пищевых производств, e-mail: shokinayuv@mstu.edu.ru)

**Аннотация.** Представлена конструкция устройства непрерывного действия для получения коптильного дыма с использованием инфракрасного излучения (ИК-дымогенератор непрерывного действия). Обоснованы конструктивные решения, позволившие существенно, более чем в 10 раз, повысить производительность ИК-дымогенератора по топливу по сравнению с устройствами-прототипами.

**Abstract.** The article shows the design of the device of continuous action for obtaining a smoke using infrared radiation (IR-smoke generator of continuous action) and justifies the constructive solutions that allowed to improve significantly (more than x10) the fuel performance of IR-smoke generator in comparison with the device prototype.

**Ключевые слова:** ИК-дымогенератор непрерывного действия, производительность.

**Key words:** IR-smoke generator of continuous action, fuel performance.

Разработана конструкция и изготовлен опытный образец инфракрасного дымогенератора непрерывного действия (ИК – ДГ НД).

Основным отличием нового аппарата от существующих моделей дымогенераторов экзотермического типа с терморadiационным нагревом топлива является непрерывная подача древесных опилок с насыпной плотностью от 104 до 154 кг/м<sup>3</sup> и начальным влагосодержанием от 45 до 55 % в зону пиролиза для выработки коптильного дыма.

В полном соответствии с основными принципами проектирования терморadiационных установок Гинзбурга А.С. и по результатам проведенных исследований были обоснованы основные конструкционные параметры ИК – ДГ НД:

- тип ИК-излучателя;
- компоновка и шаг ИК-излучателей;
- расстояние от ИК-излучателей до поверхности топлива;
- толщина слоя топлива, подаваемого в зону терморadiационного нагрева (зону пиролиза);

– скорость топливоподающего конвейера, определяющая оптимальную длительность пиролиза древесного топлива.

В ходе проведенных технологических испытаний установлены основные эксплуатационные характеристики ИК – ДГ НД – производительность по топливу (от 30,7 до 134,7 кг/ч), оптическая плотность и весовая концентрация вырабатываемого копильного дыма (от 0,4 до 0,7 Б), установленную мощность (8,2 кВт).

С применением методики Ершова-Шокиной определена температура пиролиза топлива для рекомендуемых технологических режимов дымообразования в ИК – ДГ НД, которая не превысила 380 °С для всех рассмотренных режимов, что гарантирует высокую канцерогенную безопасность вырабатываемой дымовоздушной смеси.

Разработанный аппарат комплексно решает ряд важных задач, поставленных в Стратегии развития пищевой и перерабатывающей промышленности Российской Федерации на период до 2020 г.:

– повышения производительности технологического оборудования для получения копильного дыма при существенном снижении энергоемкости этого оборудования;

– повышения экологической безопасности технологического оборудования для копчения пищевых продуктов;

– повышения качества и безопасности копченой пищевой продукции массового потребления;

– повышения конкурентоспособности копченой пищевой продукции массового потребления за счет снижения удельного (на единицу готовой продукции) энергопотребления.

Проведённые расчёты показали, что при замене существующих аппаратов (ИК-дымогенератора периодического действия в количестве 6 единиц) на новое оборудование (ИК – ДГ НД в количестве 1 единица) при сохранении производительности технологической линии по производству рыбы традиционного дымового копчения за счет уменьшения численности рабочих, снижения фонда заработной платы, сокращения расходов на ремонт и обслуживание оборудования, а также сокращения расхода электроэнергии и воды производственная себестоимость продукции снижается на 1 млн 680 тыс. рублей, что обеспечивает годовой экономический эффект более чем в 1,5 млн рублей при выбранной производительности технологической линии.

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

## **Refrigerated sea water system for salmon chilling with r744 as the refrigerant**

**Tolstorebrov I.** (*Trondheim, Norway, Norwegian University of Science and Technology*)

**Abstract.** The aquaculture production is steadily increasing in Norway. Typical load during one working shift reaches up to 100 metric tons of fish. The requirements for fish chilling is strict: the process should be as fast as possible and the final temperature in the centre of the fish should not exceed +2.0 °C. Typical chilling system are using refrigerated sea water in direct contact with the product and the cooling load is varying with product size, production rate and seasonal temperature.

This case study evaluates the performance of CO<sub>2</sub> as refrigerant in refrigerated sea water (RSW) system for chilling of salmon. The system was evaluated for different weight classes of fishes being chilled (from 3.0 to 8.0 kg). The knowledge of heat transfer and temperature fields inside the fish, which was obtained in another study, was used for simulation of the process in order to optimize the operation conditions for the system.

System solutions with the highest rate of cooling capacity together with low energy consumption during operation are described and evaluated.

**Key words:** Chilling, Salmon, R744, Simulation, COP

### **1. Introduction**

Salmon and trout aquaculture is an expanding branch of the food industry in Norway. The total sales of slaughtered Atlantic salmon, Trout and Rainbow trout increased from 994,211 metric tons in 2010 to 1 386,575 metric tons (round weight) in 2015 (Fiskedir.no). This creates high production loads for slaughterhouses and it increases the demand for high efficient processing equipment.

A rapid and effective chilling process is the most important step during the possessing of fish. The temperature of the fish should be cooled down to the range between 0.0 and -2.0 °C as fast as it possible after slaughtering (Brian, 2012). Slow and insufficient chilling of fish results in a significant decrease of quality: gaping, decreasing of shelf-life, decreasing of fillet yield, increasing of extracellular ice in frozen fish etc. are observed (Flasland and Magnussen, 1990; Skjervold *et al.*, 2001).

Chilling of fish can start directly after slaughtering and gutting. It demands less ratio of RSW/fish in the chilling tank and can be combined together with the bleeding stage of processing. At the same time, the chilling of salmon in RSW requires a significant amount of time in practice. Even after 2 hours inside the chilling tanks the temperature of the fish is still high and decreasing of quality is

sensible during further storage on ice. The industrial chilling of salmon requires a good estimation of cooling loads and chilling time. The total cooling demand released by each fish can be easily estimated through the heat capacity. However, the estimation of cooling load requires knowledge of heat transfer coefficients and chilling time, as soon as the process of chilling is transient.

The geometry of the gutted fish is complicated and the position of thermal centers is unclear, thus, it is almost not possible to state if the simulated/measured temperature shows the real chilling process. Water flow patterns are very complicated in RSW tanks: fish floats free in the tank, water flow is reflected from the walls, fish and itself. Thus, applying existing empirical equations for determination of the convective heat transfer will cause significant errors (Bantle *et al.*, 2015).

This work describes the several scenarios of different cooling loads and their influence on the performance of RSW systems. The study includes experimental and modelling parts. The experimental part was devoted to the determination of the convective heat transfer coefficient between the fish and the RSW. The empirical model, which describes the chilling time and cooling load with respect to the convective heat transfer coefficient, the initial fish and seawater temperature, was obtained. The model was used to model the entire RSW system. The system was similar to the one described (Rekstad *et al.*, 2015), however, it was equipped with a new titanium heat exchanger to provide a more enhanced heat transfer on the water side.

## 2. Materials and methods

### 2.1. System description

The simplified scheme of the RSW system consist of elements, which are introduced on Figure 1.

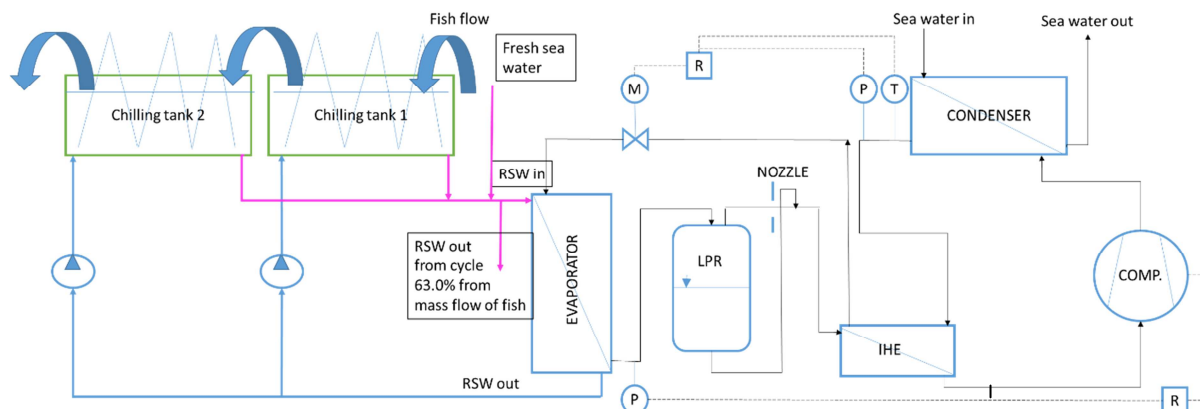


Figure 1 – Simplified RSW system for salmon chilling



The left hand side of Figure 1 includes the system of chilling tanks (minimum 2) for chilling of salmon in two stages. The volume of each tank depends on the flow rate of fish and the time of chilling, which is required for the stage. Each tank is equipped with a transportation system. Conveyors maintain transportation of fish between the tanks. The right hand side of the figure shows the refrigeration system, which applies CO<sub>2</sub> as the working fluid. The low pressure receiver (LPR) is used for securing proper oil return to the compressor and to avoid liquid entering the compressor and internal heat exchanger (IHE) is introduced. The system provides control of the outlet pressure from the evaporator to avoid freezing of RSW inside the heat exchanger. Expansion valve maintains a sub-cooling of the fluid up to 3.0 K at its inlet.

The performance of the system strongly depends on the chilling loads in the tanks and RSW flow and temperature of the inlet to the evaporator.

## **2.2. Determination of convective heat transfer coefficient in RSW tank**

The experimental part of the work included the creation of a polyurethane fish sample for validation of the simulation results. The PU-fish (GM 951-1 A/B (Ebalta, Germany)) replicated the shape of a real salmon with a weight of 3.0 kg. The total weight of the polyurethane fish was 3.3 kg, which is 10 % higher, than the weight of a real fish. 11 T-thermocouples were installed into the left part of the polyurethane fish at different positions: at the surface (3 pieces), in the middle (2 pieces), at 5-6 mm from the surface (3 pieces) and in the inner surface of the guts (3 pieces). The location of the thermocouples were exactly known. These sensors provided information about temperature change at different points in the fish body. Data were logged by FLUKE universal input module (FLUKE Corp., USA)

Thermal properties of samples were measured by two different techniques: DSC and Transient Plane Source (ISO 22007-2, 2015).

## **2.2. Description of a numerical model for heat transfer and chilling load determination**

The models of the Salmon and the PU-fish were created in PDE Tool work package in Matlab R2014a, Figure 2. The Neumann boundary conditions were applied, since the surface temperature is varying over the time. Initial condition were set at  $T_0 = T(\tau_0)$ . Initial temperature  $T_0$  was decided to be uniformly distributed in the fish. Heat transfer coefficient and ambient temperature were specified, eq 1:

$$\vec{n} \cdot (k\nabla T) = h_c(T - T_{amb}) \quad (1)$$

where  $\vec{n}$  – outward unit normal;  $\vec{n} \cdot (k\nabla T)$  – heat flux,  $Wm^{-1}$ ;  $h_c$  – convective heat transfer coefficient  $Wm^{-2}K^{-1}$ ,  $k$  – thermal conductivity,  $W m^{-2} K^{-1}$ ;  $T$  – temperature of object,  $K$ ;  $T_{amb}$  – temperature of cooling media,  $K$ .

The convection heat transfer coefficient was guessed for the first simulations of PU-fish and then adjusted according to experimental results. The corrected  $h_c$  was used for simulation of different cooling scenarios for real salmon. The mesh included up to 15000 nodes for each slice of the fish, when the maximum distance between the nodes was 1/10 mm. The model utilized thermal properties of either the fish or the PU-fish, which were determined during the study.

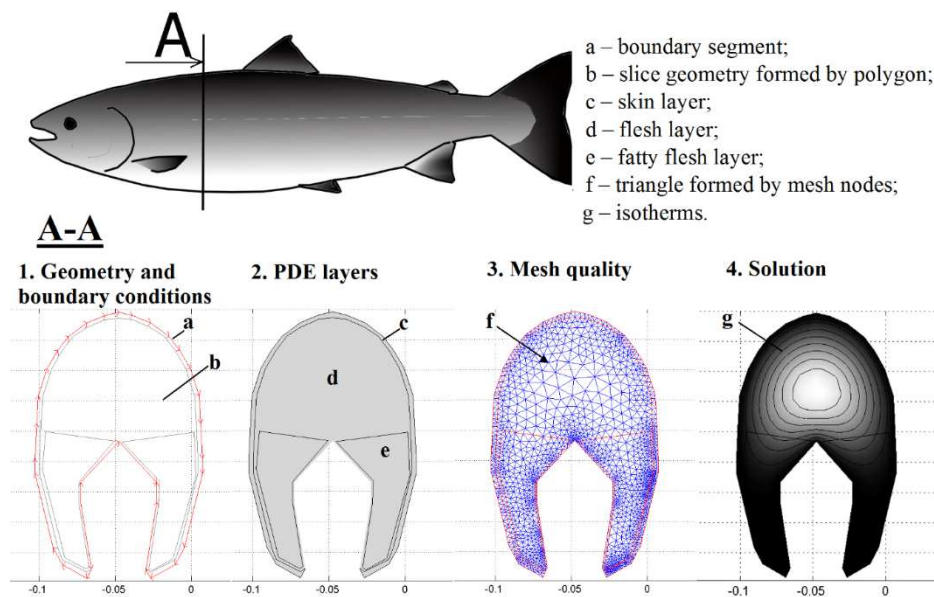


Figure 2 – Example of presentation Salmon geometry in Matlab 2014a PDE-tool

The transient heat transfer problems were solved by parabolic PDE equations, which are using time-dependent algorithm, assuming absence of heat source inside the fish and 0 heat flow from the sides of fish slices, eq 2:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial \tau} - \nabla \cdot (k\nabla T) = 0 \quad (2)$$

Where  $T$  – is transient two-dimensional temperature distribution,  $K$ ;  $\rho$  – density,  $kg m^{-3}$ ;  $C_p$  – specific heat capacity,  $J kg^{-1} K^{-1}$ ;  $\tau$  – time, sec;

This simple method gave an opportunity to determine the temperature of any segment of a slice or bulk temperature of a whole slice. However, the term “bulk” temperature did not clarify the real thermal processes, because the heat capacity and density of fish tissues are not uniform in fish body. Thus, the term of “bulk” enthalpy is more suitable for description of the process. The bulk en-

thalpy can be related to “zero” point, for example, when the fish will be in equilibrium with ice during transportation, eq. 3:

$$H = \frac{1}{m_{tot}} \sum_{i=1}^{i=n} c_i \frac{\rho_i}{A_i b_i} (T_i - T_{ref}) \quad (3)$$

where  $A_i$  – area of triangle formed by nodes,  $m^2$ ;  $b_i$  – thickness of a slice,  $m$ ;  $T_{ref}$  – reference temperature, melting temperature of ice, 273.13 K;  $m_{tot}$  – weight of slice or fish.

Differentiation of the bulk enthalpy by time will give the required cooling load at a given segment of the RWS cooling tank.

### 2.3. Statistical analysis

The thermal property tests were done in 5 parallel sessions. Each experimental test point was done in 3 parallel sessions. The quality on the model were checked by residual analysis: adjusted  $R^2$ , F-significance and p-value. Standard deviation is introduced in brackets.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Determination of convective heat transfer coefficient for natural and forced convection

Significant efforts were devoted to accurate determination of main thermal properties in the temperature diapason form 0 to 30 °C. The low value of thermal conductivity (0.24 (0.005W)  $W m^{-1} K^{-1}$ ) limits of the PU-fish application to detection of heat transfer in cooling medias with a high Reynolds numbers. The increasing of the convective heat transfer coefficient over the critical value (approx. 300  $W m K$  determined experimentally in the study) will not result in a detectable change in temperature profile inside the PU-fish. However, the similar situation appeared for chilling of real fish, which has a higher thermal conductivity and high heat capacity, Table 1.

The chilling of the PU-fish showed that the increasing of the water exchange rate increases the convective heat transfer coefficient from 130 to 220  $W m^{-2} K^{-1}$  irrespectively on the position of the PU fish in the tank. That can be explained by the fact that it was no any ordered turbulent or laminar flow in the chilling tank. The RSW reflected form the tank’s walls and this created a chaotic pulse flow. The increasing of RWS temperature form -1.0 (0.5) to +5.0 (0.5) °C did not influence on the value of convective heat transfer coefficient ( $p > 0.05$ ). The determined heat transfer coefficient was in the same range between 130 and 220  $W m K$ .

The convective heat transfer coefficient, which was determined by experiments with PU-fish was applied as a boundary condition for simulation of chilling of real salmon and to determination of cooling loads. Other boundary

conditions were normalized in accordance with the chilling conditions in the RSW tank.

Table 1 – Convective heat transfer coefficient determined by experiments and modelling

Type of chilling	$h_c$ , surface	$h_c$ , guts	Notes
PU-fish			
RSW, exchange rate 15 % $\text{min}^{-1}$ , tank 1	130 (10)	45 (5.0)	Pulse. chaotic undefined flow, irrespectively form position of fish in the tank
RSW, exchange rate 30 % $\text{min}^{-1}$ , tank 1	200 (15)	200 (15)	
Spray RWS	150 (10)	Not defined	Excessive flow of RSW $2.5 \text{ kg s}^{-1}$
RSW, exchange rate 30 % $\text{min}^{-1}$ , tank 2	220 (20)		Direct constant flow from one wall of the tank to another
RSW, exchange rate 60 % $\text{min}^{-1}$ , tank 1	220 (20)		
Atlantic salmon			
RSW, exchange rate 15 % $\text{min}^{-1}$ , tank 1	130 (15)	Not detected	Irrespectively from fish position
RSW, exchange rate 60 % $\text{min}^{-1}$ , tank 1	180 (15)	Not detected	

It is important to note that increasing of convective heat transfer coefficient does not influence significant on the cooling time of the fish, when compared with decreasing of the temperature. Thus, the RSW temperature should be low ( $-1.0 \text{ }^\circ\text{C}$ ) and it should not increase significantly during chilling. The maximum allowable temperature form the chilling tanks is between  $0.0$  and  $+0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ . At the same time, this create a problem of low temperature glides in evaporator, necessity of the high heat transfer area and occurrence of pressure drop. The design of the evaporator will influence the system's performance significantly for such boundaries.

### 3.2. Cooling loads of chilling tanks with respect to fish size and sea water temperature

The chilling time for the commercial weight of salmon ( $5.0 \text{ kg}$ ) reaches  $11400 \text{ sec}$  in the chilling tanks. The most reliable scenario of convective heat transfer coefficient lays in the range between  $100$  and  $200 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ , Figure 3 (right). It should be noted, that such statement is valid only for big-size fishes, while chilling of small fishes shows different dependence from convective heat transfer coefficient (Fiikin, 1992). The highest amount of energy during fish chilling will be released at  $1/3$  of the first tank, while the heat flux decreases significantly for other parts of the two chilling tanks. Time of chilling in the first tank was taken  $1500 \text{ sec}$  for  $3.0 \text{ kg}$  fish,  $2100 \text{ sec}$  for  $5.0 \text{ kg}$  fish and  $2700 \text{ sec}$

for 8.0 kg fish. The 3-kg salmon has a higher specific surface, when compared with others. Due to this, the cooling load is highest in the first tank and lowest in the second, when compared with other grades, Figure 3 (left). Such splitting of the chilling time will provide the best chilling rate and ratio RSW-Fish in the chilling tanks.

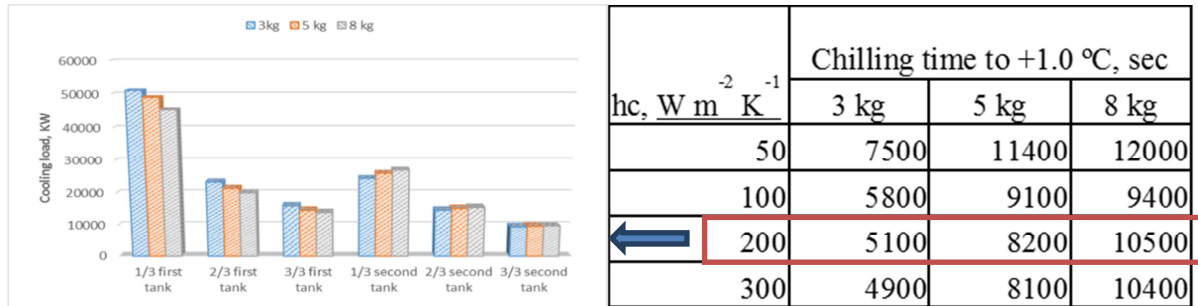


Figure 3 – Influence of fish size and convective heat transfer coefficient in chilling tanks on the chilling time

The influence of seawater temperature on the total load and accumulation of fish in the chilling tanks is introduced in Table 2. The amount of fish in the second tank is higher, when compared with the first one for all the cases. This is related to the long chilling process of salmon at the second stage, when the temperature gradient between the fish surface and chilling water decreases. It is also an important factor, because it influences on the size of the chilling tank for the continuous process. For example, the total volume of the tank, when the water temperature is 15.0 °C, can be calculated as a product of permanent amount of fish in the tank multiplied on sum of RSW/fish flow ratio +1.

Table 2. Cooling loads and water flow rates for two RSW tanks for chilling 5.0 kg salmon (chilling to +1.0 °C bulk temperature,  $h_c = 200 \text{ W m}^{-2} \text{ K}$ , mass flow of fish  $10000 \text{ kg h}^{-1}$ )

Sea water temperature, °C	Tank Nr.	Q, kW (cooling load from fish)	RSW flow, $\text{kg s}^{-1}$	Total RSW flow, $\text{kg s}^{-1}$	Permanent amount of fish in the tank, kg	RSW Temperature to evaporator, °C	Total $Q_{\text{tot}}$ kW*
10 °C	1	58.5	14.0	24.7	5834	1.41	269
	2	30.0	7.2		11945		
15 °C	1	84.5	20.2	36.0	5834	1.45	397
	2	51.5	12.5		16945		
20 °C	1	110.0	26.5	37.0	5834	1.87	472
	2	29.0	7.0		21667		

\* Total load ( $Q_{\text{tot}}$ ) is increasing, when compared with Q, due to the RSW exchange during the process

The simulated data was used for optimization of the CO<sub>2</sub> refrigeration system, when the mass flow of salmon is 10000 kg h<sup>-1</sup>.

### 3.3. Optimization of CO<sub>2</sub> refrigeration system

The high cooling load (up to 472 kW) and low temperature difference of the RSW between inlet and outlet to evaporator requires a specific type of heat exchanger. The typical brazed plate heat exchanger will create a significant pressure drop from both sides. In addition, sedimentation from RSW will block small passages between plates. The previously designed dimple plate heat exchanger was used for system optimization (Rekstad et al., 2015). The heat exchanger is made of titanium plates, which were welded in all four edges and spot-welded together in a specified pattern. The plates were expanded with pressurized oil until the optimal internal flow channel height was obtained, Figure 4. The spot welding pattern was optimized and tested with respect to pressure drop and heat transfer coefficient. The same simulation principle was used in this study.

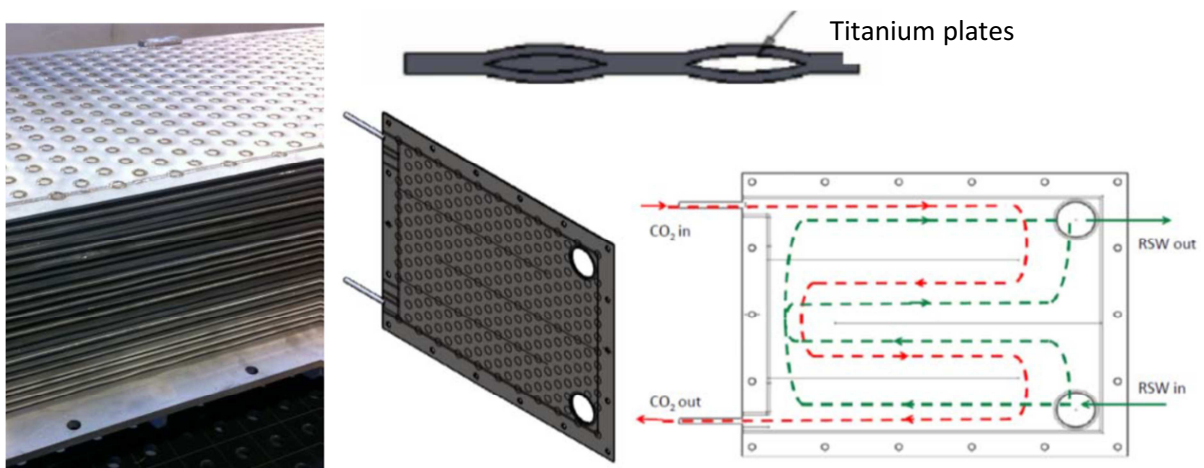


Figure 4 – Design of heat exchanger (Rekstad *et al.*, 2015)

The condensation temperature was determined by the average seawater temperature. The condensing temperature was set at +5.0 K higher than the seawater temperature. Condenser size and pressure was calculated via LMTD and total heat transfer coefficient specified by the producer.

Regulation of the system performance was obtained via variation of the CO<sub>2</sub> flow with respect to RSW water flow in the system, which is a function of the fish flow rate, the temperature of the fish, and the size of the fish. The size of evaporator was 10 and 20 plates. The evaporation temperature was controlled to avoid freezing of the RSW in the heat exchanger and provide the required cooling load. The outlet temperature of RSW was maintained at -1.2 °C, while inlet

temperature varied in accordance with conditions. Simulation was done with the help of EES code and RnLib, the engineering software, which was developed at NTNU and SINTEF.

Example of the results of the simulation and optimization is introduced in Table 3. Decreasing of the number of plates of evaporator increased the pressure drop significantly for all the investigated cases. The evaporation temperature, which is sufficient to provide an outlet temperature of water at  $-1.2\text{ }^{\circ}\text{C}$  was in the range between  $-8$  and  $-9\text{ }^{\circ}\text{C}$ . The system was able to reach the required chilling loads in all the investigated cases (see Table 2).

Table 3. Example of optimization of RSW system for salmon chilling

Sea water temperature, $^{\circ}\text{C}$	Nr. of plates in evaporator	Mass flow of $\text{CO}_2$ , $\text{kg s}^{-1}$	Pressure drop in evaporator $\Delta P$ , kPa	COP, [-]	Vapor fraction from evaporator, $x$ , $\text{kg kg}^{-1}$	Temperature of evaporation, $^{\circ}\text{C}$	Compressor displacement (ideal) $V$ , $\text{m}^3 \text{hour}^{-1}$
10	20	1.38	52.0	5.55	0.98	$-8.2$	74.6
	10	1.3	165.0	5.6	0.99	$-9.2$	68.5
15	20	2.1	114.0	4.35	0.98	$-8.5$	105.6
	10	2.05	418.0	4.09	0.99	$-9.2$	120.9
20	20	2.8	210.0	3.97	0.98	$-9.0$	149.2
	10	3.3	1217.0	2.35	0.99	$-9.2$	304.0

The evaporator, which consists of 20 plates ( $0.5 \times 2.0\text{ m}$ ) can maintain the required cooling capacity for all the scenarios. However, the increasing of the cooling load will result in the increasing of the pressure drop and a significant reduction of COP of the system. The system requires relatively large compressor displacements for the high seawater temperatures. A possible solution would be to install an inverter or apply two compressors in parallel.

## CONCLUSIONS

Several scenarios of industrial salmon chilling were investigated. The cooling demand/load is divided between two tanks of different size, which is influence on the total chilling load and system performance. The optimization resulted in the opportunity to balance the tank load and chilling time. The RSW temperature influences the heat transfer in the tanks much more, when compared with the water flow pattern. The desirable RSW inlet temperature was simulated to be  $-1.2\text{ }^{\circ}\text{C}$  with respect to heat losses in the pipes. The  $\text{CO}_2$  system with dimple plate evaporator (20 plates) showed good performance at all scenarios (pres-

sure drop from 52 to 114 kPa and a system COP in the range between 4.35 and 5.55). However, the pressure drop reached 210 kPa at high ambient temperatures and the COP decreased to 2.35, however, such high ambient temperatures occur only a few days in a year.

### NOMENCLATURE

$A$	surface of heat exchange	(m <sup>2</sup> )
$b$	thickness of slice	(m)
$C_p$	heat capacity	(J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
$COP$	coefficient of performance	(–)
IHE	internal heat exchanger	(–)
$H$	enthalpy	(J kg <sup>-1</sup> )
$h$	heat transfer coefficient	(W m <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup> )
$k$	thermal conductivity	(W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
LPR	low pressure receiver	(–)
$m$	mass	(kg)
$P$	pressure	(kPa)
PU	polyurethane	(–)
$Q$	chilling load	(kW)
RSW	refrigerated sea water	(–)
$T$	temperature	(K)
$V$	compressor displacement	(m <sup>3</sup> hour <sup>-1</sup> )
$\rho$	density	(kg m <sup>-3</sup> )
$\tau$	time	(sec)
Subscripts		
amb	ambient	
c	convective	
ref	reference	
tot	total	

### REFERENCES

1. ISO 22007-2. 2015, Plastics -Determination of Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity Part 2: Transient Plane Heat Source (hot disc) Method: ISO/TC 61/SC 5.

2. Bantle, M., Stavset, O., Nordtvedt, T. S., Gullsvåg, P. E., Eikevik, T. M., & Tolstorebrov, I. 2015, Chilling of Salmon in Refrigerated Sea Water, *Proceedings of the 24th International Congress of Refrigeration*, IIR. pp.8.



3. Brian, A. F. 2012, *Chilling and Freezing by Immersion in Water and Aqueous Solutions Operations in Food Refrigeration*, CRC Press. pp. 265-280:
4. Fikiin, A. G. 1992, New Method and Fluidized Water System for Intensive Chilling and Freezing of Fish, *Food Control*, 3(3), 153–160.
5. Flesland, O., Magnussen, O. M. 1990, Chilling of Farmed Fish, *Proceedings of the International Congress of Refrigeration*, IIR, UK. 185–191.
6. Rekstad, I. H., Eikevik, T. M., & Jenssen, S. 2015, Dimple Plate Heat Exchangers for Seawater Chiller Using CO<sub>2</sub> as Refrigerant, Design and Testing, *Proceedings of the 24th International Congress of Refrigeration*, IIR. pp. 8
7. Skjervold, P. O., Bencze Rørå, A. M., Fjæra, S. O., Vegusdal, A., Vorre, A., & Einen, O. (2001). Effects of Pre-, In-, or Post-rigor Filleting of Live Chilled Atlantic Salmon, *Aquaculture*, 194(3–4), 315–326.

## Исследование теплопроводности гетерогенных пищевых смесей

**Грекова О. М., Голубева О. А.** (г. Мурманск, ФГБОУ ВО "Мурманский государственный технический университет", кафедра технологического и холодильного оборудования)

**Аннотация.** В статье представлены результаты исследования изменения теплопроводности гетерогенных пищевых смесей в зависимости от температуры методом динамического С-калориметра. В качестве объектов исследования рассматривалось молоко различной жирности, сахарный сироп с концентрацией сухих веществ от 4 до 15 %, молочно-сахарная смесь.

**Abstract.** The article presents the results of the study of the change in the thermal conductivity of heterogeneous food mixtures as a function of temperature by the dynamic C calorimeter method. As the objects of the study, milk of various fat content, sugar syrup with a concentration of solids from 4 to 15%, a milk-sugar mixture.

**Ключевые слова:** теплопроводность, кризис теплообмена 1 рода, критерий Фишера.

**Key words:** heat conductivity, crisis of heat exchange of the 1st kind, Fisher criterion.

Теплофизические характеристики пищевых продуктов являются одними из самых важных для изучения процесса переработки пищевого сырья. Одной из таких характеристик можно считать теплопроводность.

После изучения литературных источников выявлено, что представленные данные для теплопроводности гетерогенных пищевых смесей при температурах возникновения кризиса теплообмена первого рода представлены в достаточно узком диапазоне температур. Так же отсутствуют математические зависимости, позволяющей определить данные параметры при необходимой температуре.

При выборе объектов исследования учитывались следующие факторы:

1. Степень изученности кризисных явлений при кипении пищевых смесей внутри труб при свободном и вынужденном течении.
2. Использование данных пищевых смесей в промышленности.
3. Наиболее часто применяемый в промышленности диапазон массовых составов пищевых смесей по сухому веществу.

В качестве объектов исследования рассматривалось молоко жирностью 1,5; 2,5; 3,2; 4 %, сахарный сироп с концентрацией 4, 7, 10, 13, 15 %, молочно-сахарная смесь для молока жирностью 3,2; 3,5; 4 %, как наиболее применяемые в пищевой промышленности.

Для определения теплопроводности был выбран метод динамического С-калориметра. Тепловая схема данного метода представлена на рис. 1.

Исследования проводились с помощью измерителя теплопроводности ИТ-С-400, диапазон измерений от "минус" 125 °С до "плюс" 400 °С. Допустимая погрешность установок  $\pm 10\%$ . С помощью микровольтнаноамперметра Ф-136 измерялся перепад температур на рабочей пластине и на образце и рассчитывалось тепловое сопротивление исследуемой жидкости. Структурная схема и общий вид экспериментальной установки представлены на рис. 2 и 3 соответственно.

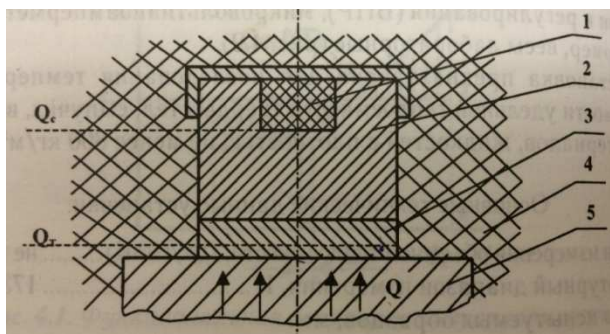


Рисунок 1 – Тепловая схема метода динамического С-калориметра: 1 – испытуемый образец; 2 – ампула; 3 – тепломер; 4 – адиабатическая оболочка; 5 – основание

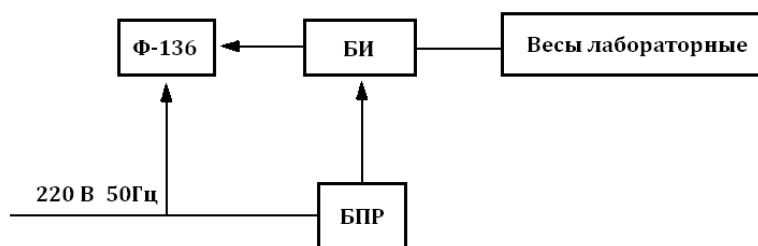


Рисунок 2 – Структурная схема экспериментальной установки для исследования температурной зависимости теплопроводности веществ



Рисунок 3 – Измеритель теплопроводности ИТ-С-400

При определении теплопроводности каждой смеси было проведено трёх-кратное повторение экспериментов.

Результаты экспериментов обработаны при помощи программы DataFit 9.1. Полученные поверхности отклика и уравнения представлены на рис. 4–6.

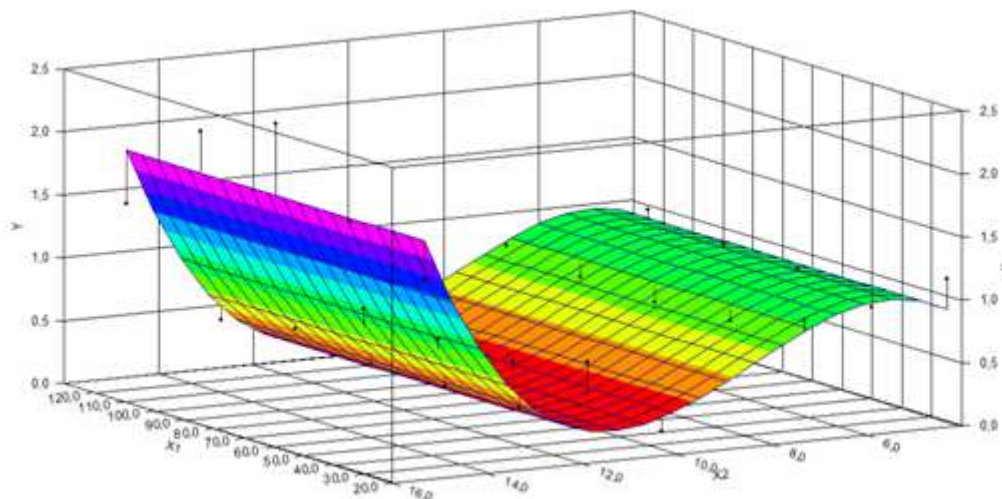


Рисунок 4 – Поверхность отклика теплопроводности сахарного сиропа в диапазоне температур от 25 до 125 °С при изменении концентрации сухого вещества от 4 до 15 %

Зависимость теплопроводности сахарного сиропа от температуры ( $x_1$ ) и концентрации сухого вещества ( $x_2$ ) может быть описана уравнением вида

$$Y = a + b \cdot x_1 + c \cdot x_2 + d \cdot x_2^2 + e \cdot x_2^3.$$

Адекватность модели обоснована критерием Фишера ( $F_{\text{расч}} = 52,6 > F_{\text{табл}} = 3,42$ ), таким образом, модель принята адекватной, все коэффициенты уравнения – значимы.

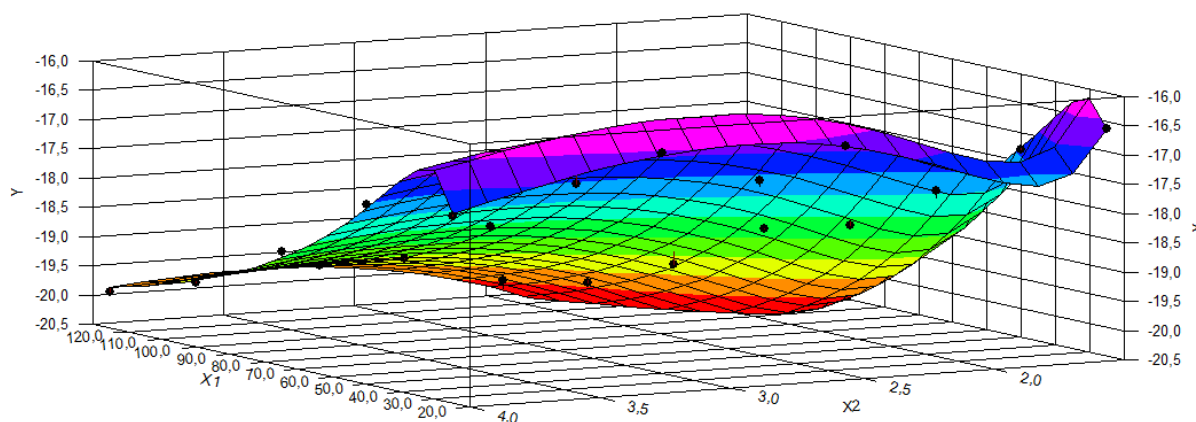


Рисунок 5 – Поверхность отклика теплопроводности молока в диапазоне температур от 25 до 125 °С при изменении жирности от 1,5 до 4 %.

Зависимость теплопроводности молока от температуры ( $x_1$ ) и жирности ( $x_2$ ) может быть описана уравнением вида

$$Y = a + b/x_1 + c/x_2 + d/x_1^2 + f/(x_1 \cdot x_2) + g/x_1^3 + h/x_2^3 + j/(x_1^2 \cdot x_2).$$

Адекватность модели обоснована критерием Фишера ( $F_{\text{расч}} = 169 > F_{\text{табл}} = 3,52$ ), модель принята адекватной, все коэффициенты уравнения – значимы.

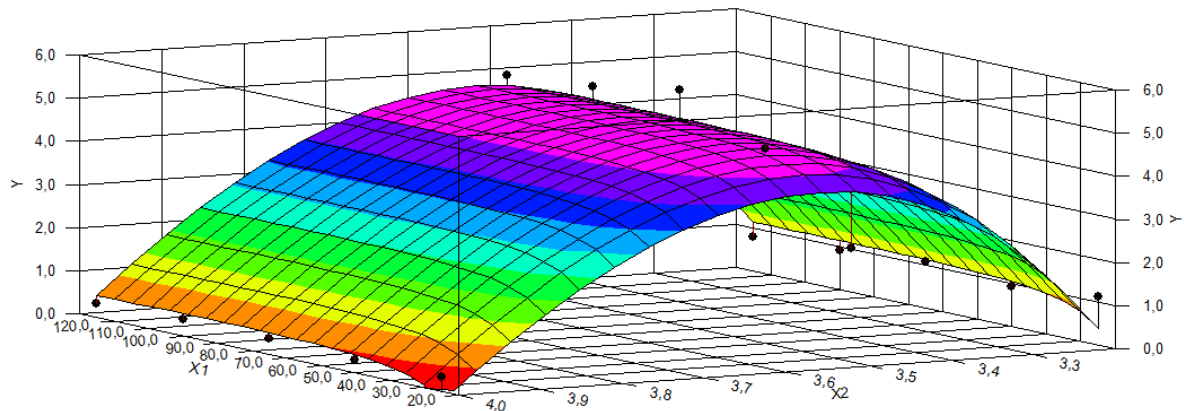


Рисунок 6 – Поверхность отклика теплопроводности молочно-сахарной смеси в диапазоне температур от 25 до 125 °С при изменении жирности от 3,2 до 4 %.

Зависимость теплопроводности молочно-сахарной смеси от температуры ( $x_1$ ) и жирности молока ( $x_2$ ) может быть описана уравнением вида

$$Y = a + b/x_1 + c/x_1^2 + d/x_2 + e/x_2^2.$$

Адекватность модели обоснована критерием Фишера ( $F_{\text{расч}} = 36,5 > F_{\text{табл}} = 3,52$ ), модель принята адекватной, все коэффициенты уравнения – значимы.

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

### Библиографический список

1. Голубева О. А. Повышение эффективности работы выпарных аппаратов в условиях критических тепловых потоков (диссертация на соискание степени канд.техн.наук). – Мурманск, МГТУ, 1998. – 147 с.
2. Катто Ю. Критические тепловые потоки при кипении / пер. с англ. – Сан-Франциско, США, 1986. – 36 с.

## **Установка для осуществления комбинированного способа бланширования**

**Голубева О. А., Астравович В. Л.** (г. Мурманск, ФГБОУ ВО "Мурманский государственный технический университет", кафедра технологического и холодильного оборудования)

**Аннотация.** Данная статья посвящена рассмотрению конструкции и принципа действия установки, позволяющей осуществлять комбинированный способ бланширования: сначала водой, затем паром. Разработанная установка позволяет осуществлять бланширование несколькими способами.

**Abstract.** This article is devoted to the consideration of the design and operation principle of the plant, which allows to carry out the combined method of blanching: first with water, then with steam. The developed plant allows blanching in several ways.

**Ключевые слова:** установка, комбинированное бланширование, скат звездчатый.

**Key words:** installation, combined blanching, stellate ray.

Одной из важнейших целей Стратегии развития пищевой и перерабатывающей промышленности РФ на период до 2020 г. применительно к рыбоперерабатывающей отрасли является совершенствование способов переработки недоиспользованных рыбных ресурсов [1]. При решении задач рационального здорового питания населения России, необходимо постоянное расширение круга вопросов, требующих дополнительных исследований состояния техники и технологии производства пищевых продуктов. Современные применяемые в пищевой промышленности установки и аппараты предварительной тепловой обработки пищевого, в частности, рыбного сырья паром или горячей водой часто не соответствуют современным требованиям, поскольку приводят к значительным потерям ценных веществ, а следовательно, к понижению пищевой ценности продукта. Одним из возможных направлений совершенствования способов тепловой обработки представляется бланширование.

На основании результатов проведённых исследований на кафедре Технологическое и холодильное оборудование Мурманского государственного технического университета разработана конструкция установки, позволяющей осуществлять комбинированный способ бланширования: сначала водой, затем – паром [2].

Разработанная модель установки относится к технологическому оборудованию пищевой промышленности и позволяет проводить бланширование сырья тремя способами: водой, острым паром, и комбинированным способом (вода – острый пар).

Данная установка позволяет обеспечить проведение комбинированного бланширования или осуществление процесса в каждой из обрабатывающих сред в отдельности, а также упрощает выполнение процесса бланширования.

Общий вид бланширователя представлен на рис. 1.

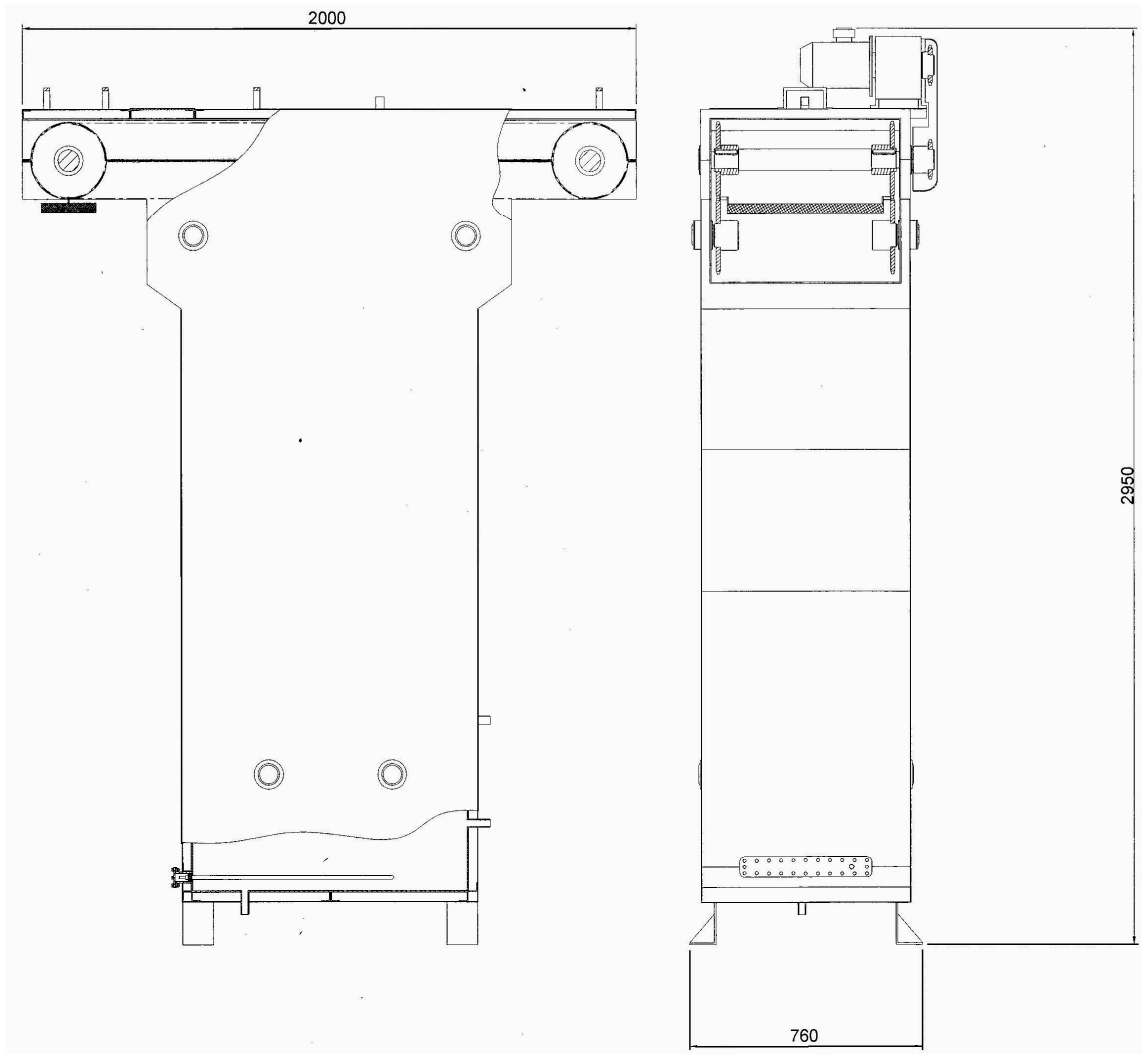


Рисунок 1

Представленная установка относится к машинам непрерывного действия, имеет ручную загрузку и выгрузку, оснащен сетчатыми носителями, закрепленными на несущих цепях, устройством для подачи воды и пара, подогрева воды.

Установка разработана для осуществления бланширования водой, паром и комбинированным способом ската звездчатого с целью удаления из него

мочевины и достижения минимальных и максимальных потерь массы сырья, однако, может быть использована на предприятиях пищевой промышленности для бланширования других видов сырья как животного, так и растительного происхождения.

Работа бланширователя происходит следующим образом.

Крылья ската вручную помещаются в специальные формы, расположенные в ряд. Формы фиксируются при помощи креплений на транспортере. Обработываемое сырьё перемещается транспортёром через зону бланширования водой и зону бланширования паром, где он проходит необходимую термическую обработку, к зоне выгрузки. Движение сырья осуществляется в следующих направлениях: горизонтально, вертикально вниз, горизонтально (бланширование водой), вертикально вверх (бланширование паром), горизонтально (к зоне выгрузки). Подача воды и пара в установку осуществляется через соответствующие вентили. Пар, поступает на продукт через трубки парового коллектора, которые расположены вдоль стенки аппарата. Обработанное сырьё через зону выгрузки снимается вручную с транспортера и отправляется на дальнейшую переработку.

Установка обеспечивает полноценное проведение технологического процесса и подготовку полуфабриката к дальнейшей переработке.

### **Библиографический список**

1. Стратегия развития пищевой и перерабатывающей промышленности Российской Федерации на период до 2020 г. (утв. распоряжением Правительства РФ от 17 апреля 2012 г. № 559-р).

2. Астравович В. Л. Экспериментальная установка для исследования комбинированного бланширования / В. Л. Астравович, О. А. Голубева // Современные эколого-биологические и химические исследования, техника и технология производств : междунар. научно-практическая конференция (8 апреля 2016) : Материалы междунар. науч.-практ. конф. / Федер. гос. бюджетное образоват. Учреждение высш. проф. образования "Мурм. гос. техн. ун-т". – Мурманск : Изд-во МГТУ, 2016.

3. Астравович В. Л., Голубева О. А., Хмелёв Д. Е. Бланширователь малой производительности, совмещающий несколько способов бланширования. – Каталог научно-технических разработок. – Мурманск, Мурманский государственный технический университет, 2015. – С. 34.



## **Разработка системы подготовки воздуха для установки поиска режимов сушки пищевого сырья**

**Ионов Н. А.<sup>1</sup>, Ерещенко В. В.<sup>2</sup>** (г. Мурманск, ФГБОУ ВО "Мурманский государственный технический университет", <sup>1</sup>кафедра технологического и холодильного оборудования, <sup>2</sup>кафедра автоматике и вычислительной техники, e-mail: niki.ionov@yandex.ru)

**Аннотация.** Статья посвящена разработке климатической камеры, позволяющей создавать приточный сушильный агент с заданными параметрами температуры и влажности.

**Abstract.** The article describes development of climate chamber for creation of incoming drying agent with specified parameters of temperature and humidity.

**Ключевые слова:** сырье, сушильная установка, кондиционирование.

**Key words:** raw materials, drying plant, air conditioners.

### **Введение**

Рыба при холодной сушке теряет влагу на протяжении всего процесса. К холодной сушке относятся процессы вяления и холодного копчения рыбы. Для этих процессов определяющим по энергоемкости и по продолжительности является процесс обезвоживания. Количество удаляемой влаги зависит от механизма переноса влаги и тепла внутри влажного материала и массо- и теплообмена поверхности тела с окружающей средой [1]. Поиск аналитических зависимостей процессов массо- и теплообмена при обезвоживании достаточно трудоемок. Использование сушильной установки поиска оптимальных технологических режимов сушки сырья позволяет облегчить экспериментальную часть при разработке функциональных зависимостей обезвоживания сырья.

В рамках совместной научно-исследовательской работы разработана малогабаритная установка для поиска оптимальных технологических режимов сушки сырья [2; 3], представленная на рис. 1.

### **Описание установки**

Установка для поиска оптимальных технологических режимов сушки сырья обладает следующими преимуществами:

- реализация четырех независимых технологических процессов, различных по: относительной влажности, температуре сушильного агента и скорости его потока;
- обеспечение одинаковых начальных условий проведения экспериментальных работ по поиску технологических режимов сушки пищевого сырья;

- низкое потребление электрической энергии в сравнении с промышленными установками;
- оптимальная система управления процессом позволяет повысить энергоэффективность установки;
- использование установки позволяет сократить время поиска оптимальных технологических режимов обезвоживания пищевого сырья.

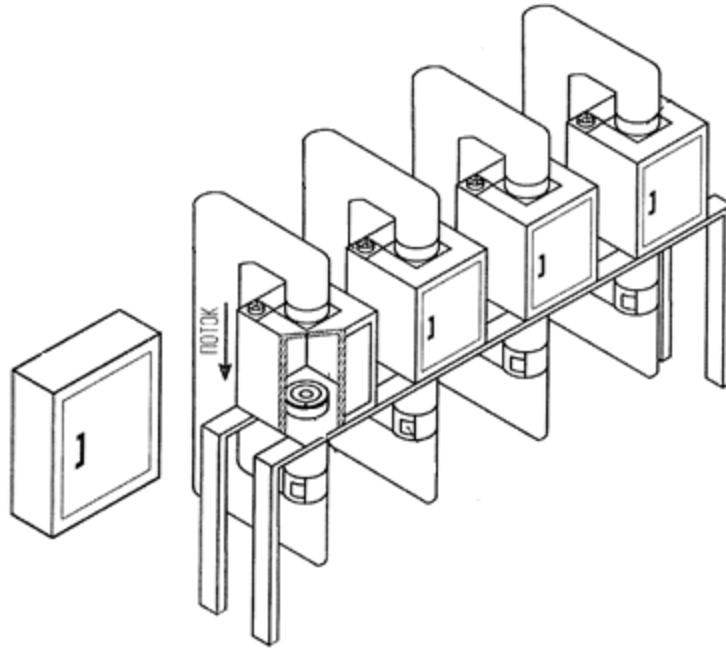


Рисунок 1 – Малогабаритная установка для поиска оптимальных технологических режимов сушки сырья

### **Кондиционирование воздуха**

Для расширения диапазона теплоносителя по температуре и относительной влажности в проектируемой системе подготовки воздуха применяется система кондиционирования. Кондиционирование воздуха – это создание и автоматическое поддержание (регулирование) в закрытых помещениях всех или отдельных параметров (температуры, влажности, чистоты, скорости движения воздуха) на определенном уровне с целью обеспечения оптимальных метеорологических условий, наиболее благоприятных для самочувствия людей или ведения технологического процесса.

Кондиционирование воздуха осуществляется комплексом технических средств, называемым системой кондиционирования воздуха (СКВ). В состав СКВ входят технические средства забора воздуха, подготовки, т. е. придания необходимых кондиций (фильтры, теплообменники, увлажнители или осушители воздуха), перемещения (вентиляторы) и его распределения, а также средства хладо- и теплоснабжения, автоматики, дистанционного управле-

ния и контроля. СКВ больших общественных, административных и производственных зданий обслуживаются, как правило, комплексными автоматизированными системами управления.

Автоматизированная система кондиционирования поддерживает заданное состояние воздуха в помещении независимо от колебаний параметров окружающей среды (атмосферных условий). Основное оборудование системы кондиционирования для подготовки и перемещения воздуха агрегируется (компоуется в едином корпусе) в аппарат, называемый кондиционером. Во многих случаях все технические средства для кондиционирования воздуха скомпонованы в одном блоке или в двух блоках, и тогда понятия "СКВ" и "кондиционер" однозначны.

### **Классификация систем кондиционирования**

Прежде чем перейти к классификации систем кондиционирования, следует отметить, что общепринятой классификации СКВ до сих пор не существует и связано это с многовариантностью принципиальных схем, технических и функциональных характеристик, зависящих не только от технических возможностей самих систем, но и от объектов применения (кондиционируемых помещений).

Современные системы кондиционирования могут быть классифицированы по:

- основному назначению (объекту применения) – комфортные и технологические;
- принципу расположения кондиционера по отношению к обслуживаемому помещению – центральные и местные;
- наличию собственного (т. е. входящего в конструкцию кондиционера) источника тепла и холода – т. е. автономные и неавтономные;
- принципу действия – проточные, рециркуляционные и комбинированные;
- способу регулирования выходных параметров кондиционированного воздуха – с качественным (однотрубным) и количественным (двухтрубным) регулированием;
- степени обеспечения метеорологических условий в обслуживаемом помещении – I-го, II-го и III-го класса;
- количеству обслуживаемых помещений (локальных зон) – однозональные и многозональные;
- давлению, развиваемому вентиляторами кондиционеров: низкого, среднего и высокого давления.

Также существуют разнообразные системы кондиционирования, обслуживающие специальные технологические процессы, включая системы с изменяющимися во времени (по определенной программе) метеорологическими параметрами.

### Схема разрабатываемой установки подготовки воздуха

Структурная схема установки подготовки воздуха, представлена на рис. 2. Для получения необходимой температуры и относительной влажности воздуха в установке используется конденсатор и испаритель кондиционера БК-2000, а также установка оснащается ультразвуковыми увлажнителями для увеличения диапазона теплоносителя по относительной влажности.

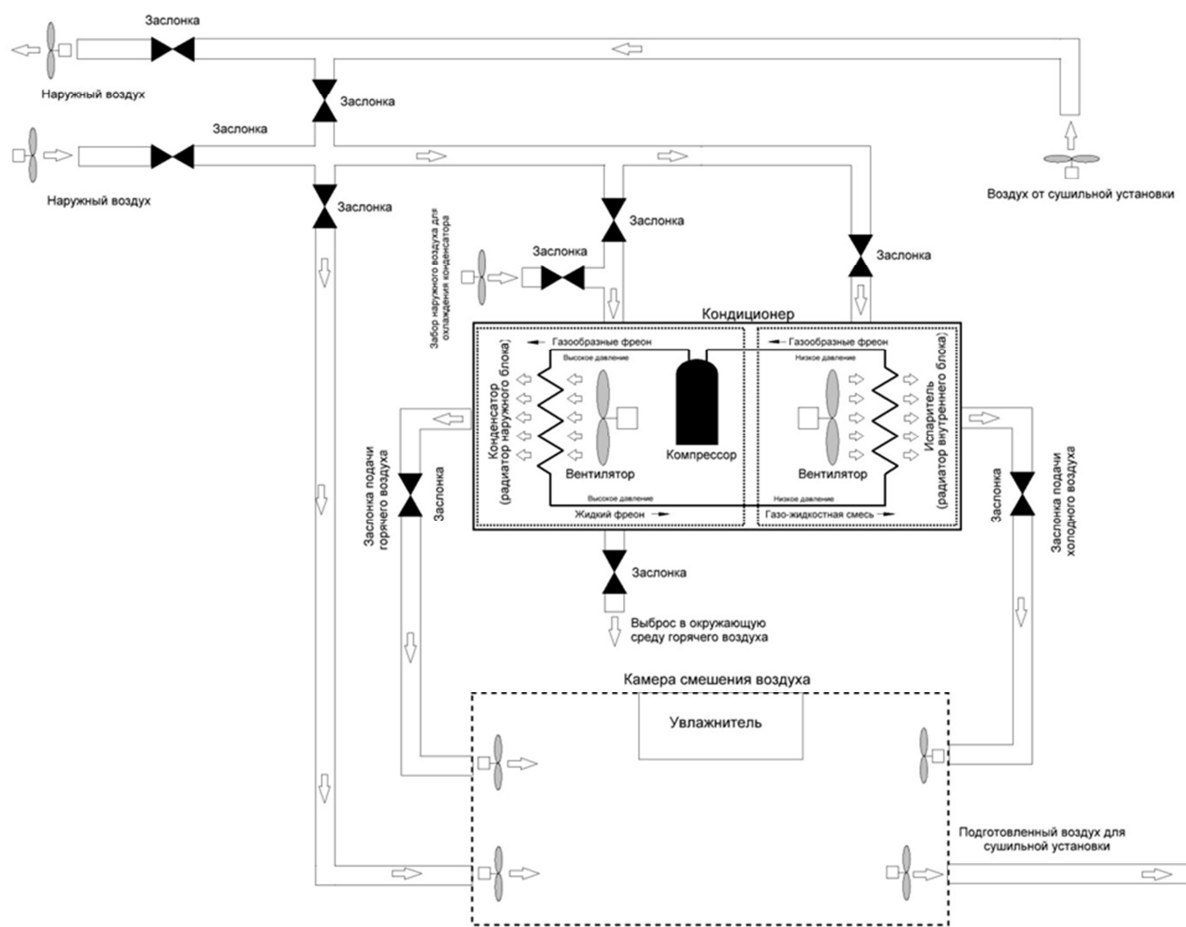


Рисунок 2 – Структурная схема установки подготовки воздуха

В камере смешения установки подготовки воздуха непрерывно контролируется величина открытия заслонок подачи свежего, подготовленного и рециркуляционного теплоносителя. Для перемешивания теплоносителя в камере смешения установки предусмотрены вентиляторы.

Регулирование подачи подготовленного теплоносителя в установку поиска оптимальных технологических режимов сушки сырья осуществляется с по-

мощью системы заслонок, установленных в подающих воздуховодах. Воздуховоды связывают камеру подготовки теплоносителя и малогабаритную сушильную установку, данные воздуховоды закрываются в режиме начальной подготовки воздушной смеси. После получения воздуха с заданными параметрами, заслонки открываются, и с помощью вентиляторов воздушная смесь циркулирует между малогабаритной установкой и установкой создания микроклимата.

### **Заключение**

Модернизированная малогабаритная установка для поиска оптимальных технологических режимов сушки сырья позволит задавать условия протекания процессов (скорость движения теплоносителя, относительную влажность и температуру). Таким образом, будет обеспечена возможность разработки режимов обезвоживания с заданными параметрами сушильного агента и обеспечить их. Установка позволит минимизировать экспериментальный поиск оптимальных режимов обезвоживания по временным и энергетическим показателям.

### **Библиографический список**

1. Ершов, М. А. Совершенствование методов расчета обезвоживания в процессах холодного копчения и вяления рыбы : дис. ... канд. техн. наук : 05.18.12 / М. А. Ершов; Федер. агентство по рыболовству, Мурман. гос. техн. ун-т. – Мурманск, 2007. – 160 л.
2. Разработка математической модели малогабаритной установки для поиска оптимальных режимов / И. Ю. Селяков [и др.] // Рыбное хозяйство. – 2014. – № 3. – С. 108–113.
3. Разработка энергоэффективных процессов конвективного обезвоживания рыбы / М. А. Ершов [и др.] // Рыбное хозяйство. – 2013. – № 6. – С. 105–107.

## **Использование индукционной плиты для производства копчёной продукции в домашних условиях**

**Коробко А. Н.** (г. Мурманск, ФГБОУ ВО "Мурманский государственный технический университет", кафедра автоматики и вычислительной техники)

Тепловое действие токов Фуко используется в индукционных печах – в катушку, питаемую высокочастотным генератором большой мощности, помещают проводящее тело, в нём возникают вихревые токи, разогревающие его до плавления.

Индукционная плита – кухонная электрическая плита, разогревающая металлическую посуду индуцированными вихревыми токами, создаваемыми высокочастотным магнитным полем, частотой 20–100 кГц (также эффект индукции применяется в металлургии при выплавке металлов) устройство индукционной плиты.

Конструкция плиты состоит из корпуса, платы управления на микроконтроллере, к которому подключен датчик температуры и схема управления силовой частью, силовая часть с мощным выпрямителем и импульсным регулятором (обычно на IGBT-транзисторе).

Регулирование мощности осуществляется, как правило, двояко: непрерывно и импульсно<sup>[1]</sup>. Для последовательного инвертора с изменяемой частотой (variable-frequency inverter, VFI) это выглядит так: на максимальной мощности плита работает на наибольшей частоте (как правило, это 50–100 кГц), при снижении мощности частота понижается. Но ниже (примерно) 20 кГц частоту не понижают, во избежание появления некомфортного для пользователей звука (частоты выше 20 кГц люди не слышат). Поэтому при задании мощности ниже той, при которой инвертор работает на частоте 20 кГц, конфорка переходит в режим прерывистого нагрева: раз в несколько секунд включается и выключается. Чем на меньшее время она будет включаться, тем меньше будет мощность.

### **Используемая посуда**

При работе с плитой желательно использовать специальную посуду, изготовленную из материала с подходящими характеристиками, который бы эффективно поглощал энергию магнитного поля. Такими характеристиками являются удельное сопротивление и магнитная проницаемость (влияет на глубину скин-слоя). Вопреки расхожему заблуждению, материал посуды для

индукционного нагрева принципиально не обязан обладать ферромагнитными свойствами, но на практике для достижения высокого коэффициента полезного действия (без которого применение подобных плит не имело бы смысла) подходящим материалом оказались только металлы-ферромагнетики, в частности – обыкновенная сталь (скин-слой в них гораздо тоньше, а значит, их сопротивление, возникающее в них при помещении в магнитное поле вихревым токам намного выше, и выделение тепла в том же магнитном поле тоже выше), поэтому посуду для индукционных печей можно проверять магнитом. Современные индукционные плиты автоматически распознают пригодную посуду и только в этом случае переходят в рабочий режим (включают магнитное поле).

Вообще, традиционная эмалированная железная (стальная) посуда отлично подходит для индукционных плит. Но, если кастрюля имеет дно не современное, плоское, а "в старом стиле", с возвышением в центральной части, возможно, появление заметного гула или писка при работе из-за колебаний этого возвышения наподобие диафрагмы громкоговорителя.

Посуда из нержавеющей стали (магнитящийся – есть и немагнитная) и чугуна тоже, как правило, хорошо подходит. Общее правило: если у посуды в дне имеется слой ферромагнитного металла (например, сталь), не отделённый от конфорки ничем, кроме диэлектриков (например, эмалью) – посуда подойдёт, независимо от того, какие материалы и какой толщины лежат выше ферромагнитного слоя (магнитное поле выше него практически не проникает).

В продаже имеются стальные диски, которые и нагреваются непосредственно от возникающего индукционного поля и позволяют использовать посуду, которая сама по себе для таких плит не подходит, а так же за счёт толщины диска выравниваются колебания температуры нагрева-охлаждения при использовании плит с импульсным способом регулировки мощности.

Достоинства:

– Не требуется времени на разогрев конфорки (в отличие от плит с ТЭНами) – энергия выделяется прямо в толще посуды, сразу с заданной мощностью. Это вплотную приближает индукционные плиты, по удобству, к газовым.

– Коэффициент полезного действия около 90 % (в отличие от 60–70 % у электрических плит с использованием резистивных нагревательных элементов, и 30–60 % у газовых) благодаря отсутствию утечки мимо посуды

потоков тепла от раскалённых резистивных нагревательных элементов или газов.

– Конфорки не включатся, если не обнаружат на своей поверхности посуду с магнитным дном (в противном случае это быстро бы вывело из строя высокочастотный генератор, также возможен ущерб здоровью под действием мощного ВЧ поля). Чтобы конфорка включилась, нужно перекрыть посудой существенную часть её площади (как правило, диаметр дна посуды должен быть не менее, чем примерно половина диаметра конфорки).

– При снятии посуды плита отключается. У электрических плит с классическим резистивным нагревательным элементом, конфорка нагрета постоянно, независимо от того, находится на ней продукт или нет. Как следствие – дополнительный расход электроэнергии, нагрев воздуха в помещении. Указанный эффект, кроме того, позволяет снизить расходы на кондиционирование помещения, что особенно важно летом.

– Точнее поддерживает заданную температуру посуды (при наличии вообще такой возможности у плиты, при сравнении плит одного ценового класса) благодаря тому, что датчику температуры, призванному улавливать температуру посуды, не мешает своим теплом раскалённый резистивный нагревательный элемент или газовое пламя.

– Зависимость мощности от напряжения сети практически отсутствует.

– Поверхность индукционных плит нагревается только от посуды и по этой причине нагревается не очень сильно, быстро остывает в выключенном состоянии, что снижает риск получения ожогов.

– Большое количество программ приготовления пищи (относительно газовых плит).

– В большинстве дизайнов гладкая стеклянная поверхность индукционной плиты легко очищается от грязи.

– Отсутствует неприятный запах. В случае применения старых плит, имеющих ТЭНы, на их поверхности сгорают частицы пищи и пыли, с чем связан неприятный запах гари.

Недостатки:

– Требования к посуде;

– У индукционных плит из-за их малой инерционности (и особенностей регулирования мощности) при варке в посуде с тонким дном это способно иногда вызвать неприятный эффект "прерывистого кипения". Индукционные плиты высокого класса от этого избавлены: там применяются более слож-



ные схемы регулирования мощности, способные нагревать посуду непрерывно с практически сколь угодно малой мощностью.

– Некоторые индукционные плиты имеют общие высокочастотные генераторы на несколько конфорок. При работающих одновременно конфорках они не могут нагревать на максимальную мощность.

– Высокая пиковая потребляемая мощность, большая нагрузка на провода.

– Возможным недостатком является воздействие электромагнитного излучения печи на приборы.

### **Домашний дымогенератор "Коптилочка"**

Разработанное устройство предназначено для приготовления в домашних условиях небольших партий пищевых продуктов (мясо, рыба, сыры и пр.) холодного и горячего копчения, а также сушки и вяления этих продуктов. Домашний дымогенератор "Коптилочка", представляет собой пароварочную кастрюлю, предназначенную для использования на индукционной плите (специальный символ на дне кастрюли), либо необходимо применение специальной ферромагнитной пластины (для работы на индукционной плите с другими видами кастрюль). На дно кастрюли установлена металлическая емкость для опилок, над ней расположена ёмкость для сбора жидкости (чтобы предотвратить попадание воды и жира на опилки). Пароварка состоит из двух (и более) емкостей. Верхняя ёмкость, имеющая большое количество отверстий (для прохода пара) герметично входит в нижнюю емкость. В верхнюю ёмкость устанавливается крупноячеистая подставка, на которую выкладываются заготавливаемые пищевые продукты. Верхняя ёмкость накрывается стеклянной крышкой с силиконовой прокладкой и газоотводной трубкой, на которую одевается силиконовый шланг, позволяющий отводить дым из жилого помещения. Через газоотводную трубку проходит датчик измерителя температуры. Пароварочная кастрюля устанавливается на индукционную плиту, имеющую большой диапазон регулируемой мощности (60 Вт до 2 000 Вт). Большой диапазон мощностей позволяет подбирать оптимальные режимы приготовления продуктов (горячее, холодное копчение, сушка, вяление). При холодном копчении, на дно кастрюли, устанавливается большая цилиндрическую емкость для опилок (в зависимости от продолжительности копчения). В верхней части цилиндрической ёмкости имеется газоотводная трубка, по которой дым направляется в коптильную камеру холодного копчения.

По данной разработке подготавливаются материалы для оформления заявки на полезную модель.

## **Применение установки для тузлучного посола пищевого сырья и регенерации тузлука в технологии производства солено-сушеной продукции из морских беспозвоночных**

**Тепляшина С. И., Иваней А. А., Никонова А. С., Похольченко В. А.**  
(г. Мурманск, ФГБОУ ВО "Мурманский государственный технический университет", кафедра технологического и холодильного оборудования)

**Аннотация.** В данном докладе рассматривается применение установки для тузлучного посола пищевого сырья и регенерации тузлука в технологии производства солено-сушеной продукции из морских беспозвоночных.

**Abstract.** In this report we describe the use of the plant for salting of food raw materials and the regeneration of brine in the technology of clipfish products from marine invertebrates.

**Ключевые слова:** технология производства солено-сушеной продукции, гидробионты, посол, очистка отработанных тузлуков, ультразвук, генератор ионов серебра, бентонитовая глина.

**Key words:** technology of clipfish products, aquatic, salting, purification of waste brine, ultrasound, silver ion generator, bentonite clay.

Рынок морепродуктов сегодня один из самых динамично растущих среди всех продуктов питания. Рынок постепенно перестает быть экзотическим в сознании потребителей и за счет этого набирает обороты.

Часто солено-сушеная продукция имеет невысокие вкусовые свойства и сложную технологию производства, поэтому важной задачей является разработка технологий, позволяющих выпускать с наименьшими энергозатратами продукцию с высокими вкусовыми характеристиками.

На кафедрах технологического и холодильного оборудования и технологии пищевых производств Мурманского государственного технического университета разработана технология изготовления солено-сушеных морепродуктов из морских беспозвоночных.

Сырьем для производства сушеной продукции служат охлажденные или мороженые гидробионты.

Размораживается сырье воздушным способом при температуре не выше 15 °С.

Готовую продукцию отличает своеобразный, приятный вкус и аромат, придание которых проводится на основе вкусо-ароматических коптильных

экстрактов (ВАКЭ), разработанных на кафедре технологий пищевых производств.

Операции посола и ароматизации совмещаются и проводятся методом погружения, что позволяет упростить технологию и сократить время обработки беспозвоночных от 60 до 30 секунд.

Продолжительность посола и ароматизации обоснованы конечными показателями качества готовой продукции. В частности, содержание поваренной соли в готовом продукте должно быть от 4,0 до 6,0 % включительно для слабосоленых гидробионтов и свыше 6 до 8 % включительно для среднесоленых. Конечный продукт, при длительной ароматизации, имеет более темную окраску, что нежелательно [1].

Для повышения интенсивности процесса посола пищевого сырья и регенерации отработанного тузлука с целью повторного использования предполагается использовать установку для тузлучного посола пищевого сырья и регенерации тузлука.

Схема установки представлена на рис. 1.

Установка работает следующим образом. В бункер 1 подается тузлук по трубопроводу 21 посредством насоса 23 при открытых вентилях 20 и 24 через калиброванное отверстие в течение заданного промежутка времени (в зависимости от видового и химического состава сырья и его размерно-массовых характеристик).

По транспортеру 25 подается порция исходного сырья. Напор насоса 23, площадь поперечного сечения трубопровода 21, живое сечение сетки транспортера 3, которая перекрывает дно бункера 1, подобраны так, чтобы обеспечить образование в бункере 1 взвешенного слоя пищевого сырья. Создание в устройстве взвешенного слоя способствует интенсификации посола.

По завершению процесса посола, который интенсифицируется с помощью распространения ультразвуковых колебаний устройством 2 в смесь тузлук-рыба, находящуюся в бункере 1, подача тузлука по трубопроводу 21 прекращается посредством выключения насоса 23 и перекрытия вентилях 20 и 24.

С помощью переключателя осуществляется подъем прилегающей к полотну транспортной сетчатой ленты наклонной грани 26 бункера 1, после чего включается транспортер 3. Порция соленого пищевого сырья, оставшаяся при сливе тузлука на транспортной ленте, перемещается вверх по транспортеру на следующую технологическую операцию.

По завершении посола нескольких порций пищевого сырь в бункере 1, каждый раз сопровождающихся сливом порции тузлука в ванну для сбора тузлука 22, уровень тузлука в ванне 22 повышается настолько, что требуется осуществить его слив в нижний бункер 10 для регенерации тузлука. Отвод тепла от тузлука, скапливающегося в ванне 22, который осуществляется с помощью охладителя 4, препятствует ухудшению санитарно-гигиенического состояния тузлука. Распространение ультразвуковых колебаний в среду скапливающегося тузлука с помощью устройства 5 также приводит к уменьшению степени обсемененности тузлука микроорганизмами вследствие бактериостатического воздействия ультразвука. Операция слива тузлука производится при открытой задвижке 11.

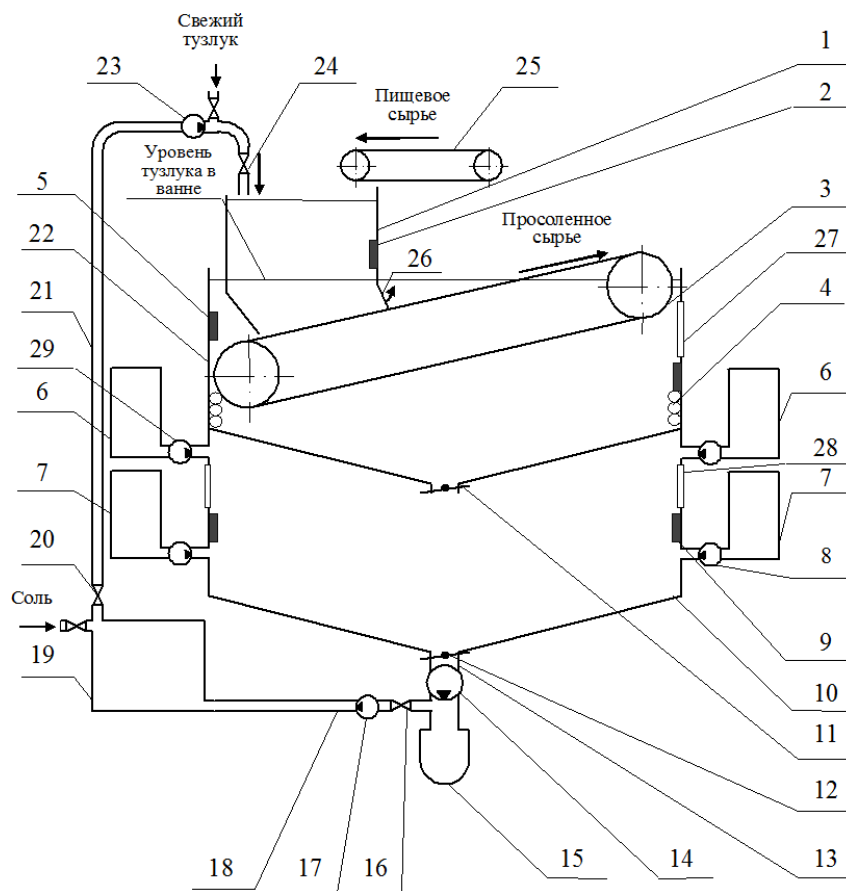


Рисунок 1 – Схема установки для тузлучного посола пищевого сырь и регенерации тузлука: 1 – бункер для посола; 2 и 5 – ультразвуковые устройства; 3 – транспортер для вывода продукта из зоны посола; 4 – охладитель; 6 – емкость, насыщенная ионами серебра; 7 – емкости, снабженные насосами для вязких жидкостей; 8 – насосы для вязких жидкостей; 9 – генератор ультразвуковых колебаний высокой интенсивности; 10 – бункер для регенерации тузлука; 11 и 12 – задвижки; 13, 18 и 21 – трубопроводы; 14, 17, 23, 29 – насосы; 15 – сборник шлама; 16, 20 и 24 – вентили; 19 – солеконцентратор; 22 – ванна для тузлука; 25 – транспортер, подающий пищевое сырь; 26 – наклонная грань; 27 и 28 – технологические окна

При закрытой задвижке 12 в отработанный тузлук, заполнивший бункер 10, с двух сторон происходит впрыскивание суспензии бентонитовой глины из емкостей 7, снабженных насосами для вязких жидкостей 8. За счет двустороннего впрыска жидкости происходит ее более равномерное распределение в тузлуке. Включается генератор ультразвуковых колебаний высокой интенсивности 9. Происходит эффективное осветление отработанного тузлука, коагуляция жира-белковых включений, уменьшение степени обсемененности раствора микроорганизмами вследствие стерилизующего воздействия ультразвука.

При озвучивании системы растут удельная поверхность и степень дисперсности частиц глинистого минерала. Мелкодисперсная суспензия бентонита при оседании образует в жидкости облако высокой плотности. Частицы облака во время движения адсорбируют на своей поверхности белки, коллоиды, твердые включения органического и неорганического происхождения, хлопья и т. д., которые слипаются во флоккулы, утяжеляются, быстро седиментируют. Этому же способствует и сам ультразвук, собирая в окнах пучностей посторонние включения, электризуя их и заставляя частицы коагулировать.

После завершения процесса осветления тузлука с помощью насосов 29 происходит впрыск воды из емкостей 6, насыщенной ионами серебра, что также способствует снижению уровня микробиологической обсемененности жидкости.

Затем открывается задвижка 12, и образовавшийся бентонитовый осадок по трубопроводу 13 посредством насоса 14 удаляется из установки в сборник шлама 15, после чего открывается вентиль 16 и осветленный тузлук по трубопроводу 18 насосом 17 подается в солеконцентратор 19.

В следующем цикле работы регенерированный тузлук по достижении требуемой плотности при открытых вентилях 20 и 24 по трубопроводу 21 при включенном насосе 23 подается в бункер 1. Описанные операции повторяются. Установка может работать в непрерывном режиме. При необходимости к регенерированному тузлуку добавляются порции свежего.

Для визуального осмотра и технического обслуживания предусмотрены технологическое окно 27 и 28.

Технический результат, на достижение которого направлена заявляемая полезная модель, состоит в повышении интенсивности процесса посола

пищевого сырья за счет воздействия ультразвукового поля на систему "тузлук-пищевое сырье", создания условий для осуществления процесса посола пищевого сырья во взвешенном слое, предотвращение ухудшения санитарно-гигиенического состояния отработанного тузлука за счет отвода теплоты, а также в увеличении эффективности регенерации тузлука за счет адсорбции жирно-белковых включений отработанного тузлука суспензией бентонитовой глины, обеззараживании тузлука как за счет дезинфицирующего действия ультразвуковых колебаний, так и за счет добавления насыщенной ионами серебра воды. Преимущество предлагаемой установки состоит в том, что процесс подготовки тузлука и его подкрепление осуществляется непосредственно в устройстве.

Определяющим процессом в технологии производства солено-сушеной продукции из морских беспозвоночных является его обезвоживание (сушка). Применение процесса низкотемпературной (от 20 до 25 °С) конвективной сушки позволяет в наибольшей степени сохранить пищевую и биологическую ценность готового продукта, а применение в технологии сырья с высокой удельной поверхностью существенно ускорить процесс его обезвоживания. Увеличение удельной поверхности сырья достигается его степенью разделки – на ломтики (кальмары) и применением мелких видов гидробионтов (гребешок, мидии, креветки).

Хранятся ароматизированные солено-сушеные гидробионты при температуре от 0 до 4 °С и относительной влажности воздуха в помещении не выше 75 %, без вакуума, в сухих, чистых, хорошо вентилируемых, защищенных от солнечного света помещениях не более четырех месяцев.

Внедрение предлагаемого способа позволяет получить новый продукт, имеющий нежный вкус, аромат, консистенцию и окраску поверхности свойственную подкопченной продукции, существенно снизить энергоемкость и продолжительность процесса изготовления солено-сушеных гидробионтов. Получаемый продукт не требует дополнительной обработки перед употреблением в пищу [1].

Данная продукция была представлена на XII, XIII, XIV, XV, XVII международных рыбопромышленных выставках "Море. Ресурсы. Технологии" и получила дипломы победителя.

### **Библиографический список**

1. Недбайлова, С. И. Совершенствование традиционной технологии производства солено-сушеной продукции из морских беспозвоночных / С. И. Недбайлова, А. А. Иваней // Сборник научных трудов SWorld. Современные направления теоретических и прикладных исследований 2013 : материалы международной научно-практической конференции. – Выпуск 1. Том 4. – Одесса : КУПРИЕНКО, 2013 – С. 50–52.

2. Пат. 128821 Российская Федерация, МПК А23В4/00. Устройство для регенерации тузлука с использованием ультразвука / Иваней А. А., Никонова А. С., Недбайлова С. И. ; заявитель и патентообладатель ФГОУВПО "Мурм. гос. техн. ун-т". – № 2012154005/13 ; заявл. 13.12.2012 ; опубл. 10.06.2013. – 3 с. : ил.

3. Пат. 135233 Российская Федерация, МПК А23В4/00. Устройство экспресс-очистки тузлука / 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.

**ХИМИЯ**



## Термическое разрушение смешанновалентных сульфитов цветных металлов

**Васёха М. В., Татаренко Е. А.** (г. Мурманск, ФГБОУ ВО "Мурманский государственный технический университет", кафедра морского нефтегазового дела)

**Аннотация.** Из водных растворов выделены двойные сульфиты меди(I)-меди(II), меди(I)-железа(II), меди(I)-никеля(II), меди(I)-кобальта(II). Выполнен термический, термогравиметрический и рентгенофазовый анализ выделенных двойных сульфитов на воздухе. Определены пути термического разрушения смешанновалентных солей в окислительной атмосфере.

**Abstract.** Double sulfites with general formula  $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{MSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  were precipitated from water solutions. The synthesized compounds were investigated by thermogravimetry and thermo-X-ray analysis in air atmospheres. The course of the thermal decomposition of mixed-valence sulfites in the oxidising atmosphere was detected.

**Ключевые слова:** соль Шевреля, двойные сульфиты, смешанновалентные соединения, термогравиметрический анализ.

**Key words:** Chevrel's salt, double sulfites, mixed valence systems, thermogravimetry analysis.

Теоретический и практический интерес к изоморфному ряду двойных солей – смешанновалентных сульфитов – обусловлен специфическими областями их применения. Соль Шевреля (двойной сульфит меди (I, II)) используется в гидрометаллургии в качестве восстановителя, а также при приготовлении электролитов меднения, для получения медного купороса окислением и основной углекислой меди. Наметилась перспектива использования смешанновалентных сульфитов состава  $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{MSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в области производства ИК-детекторов и материалов для их изготовления, способных ввиду низкой стоимости и доступности исходного сырья заменить существующие более дорогие аналоги [1]. Соли изоморфной серии, синтезированные на основе соли Шевреля, интересны в качестве прекурсоров для получения двойных оксидов и соединений со структурой делафоссита состава  $\text{CuMeO}_2$  [2]. Целью нашей работы является поиск пути получения и условий синтеза данных соединений из смешанновалентных сульфитов.

Смешанновалентные соли были синтезированы на основе соли Шевреля из насыщенных сернистым газом сернокислых растворов цветных металлов. Были получены 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 синтезированы впервые. Для подтверждения замещения двухвалентной меди в составе соли Шевреля на ионы

других двухвалентных металлов были сняты рентгенограммы полученных соединений и сравнены с рентгенограммой соли Шевреля, имеющейся в картотеке международной базы дифракционных данных (ICDD) PDF. По идентичности структур и незначительному смещению межплоскостных расстояний сделан вывод об успешности проведенных синтезов.

Для более полного понимания свойств и перспектив использования описываемых соединений необходимо детальное изучение их структуры. Информативными в данном плане являются классический термический анализ и относительно молодой метод исследования – терморентгенография. Путь термического разрушения данных веществ указывает на способ координации сульфит-иона [3, 4] (рис. 1). В соединениях, в которых атом металла связан с атомом серы через кислород, сульфит-ион легче окисляется в сульфат, нежели в тех, в которых металл связан с атомом серы напрямую. Для первых характерно образование  $M^{II}SO_4$  и  $Cu_2O$  в начале термического разрушения.

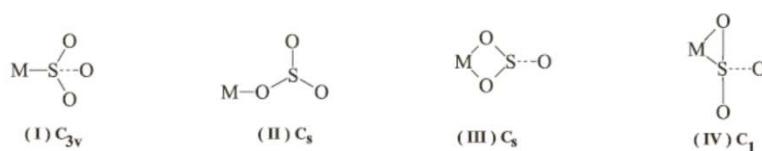


Рисунок 1 – Способы координации атомов металлов в сульфитах

Термический анализ был проведен на дериватографе TGA/SDTA 851e (Mettler Toledo). Термограммы сняты для образца соли Шевреля и образцов вновь синтезированных смешанных солей: двойных сульфитов меди(I)-никеля(II) и меди(I)-кобальта(II) в окислительной атмосфере.

Терморентгенографический анализ был проведен на базе Санкт-Петербургского государственного университета на многоканальном дифрактометре высокого разрешения Rigaku "Ultima IV", оснащенный отпаянной рентгеновской трубкой с кобальтовым анодом ( $CoK\alpha$ ). Рентгенограммы образцов снимались с шагом по температуре в  $25^\circ$  в воздушной среде для четырёх двойных сульфитов: меди(I)-меди(II), меди(I)-железа(II), меди(I)-никеля(II) и меди(I)-кобальта(II). Определение фазового состава смеси в процессе разложения проводилось на этапах, когда новые фазы наиболее чисты, поэтому температуры, при которых был определен фазовый состав как правило не совпадают с температурами начала фазовых переходов (с температурами переходов на термограммах).

Проведенные исследования не противоречат друг другу. Из полученных термограмм (рис. 2) видно, что разложение двойных сульфитов цветных

металлов протекает стадийно. Анализ показывает, что соединения стабильны до 200 °С. При нагревании до этих температур начинается потеря  $\text{SO}_2$ .

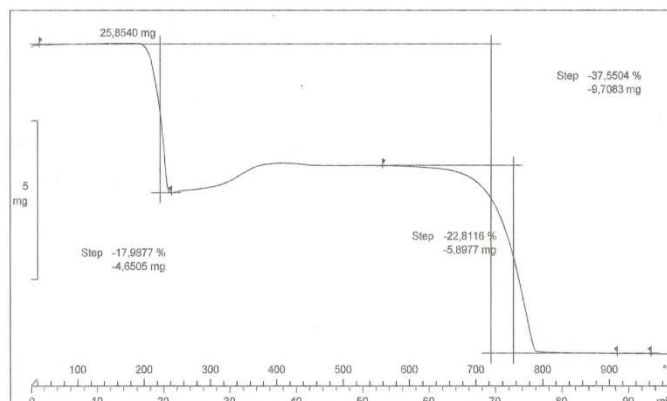


Рисунок 2а – Дериватограмма соли Шевреля (на воздухе)

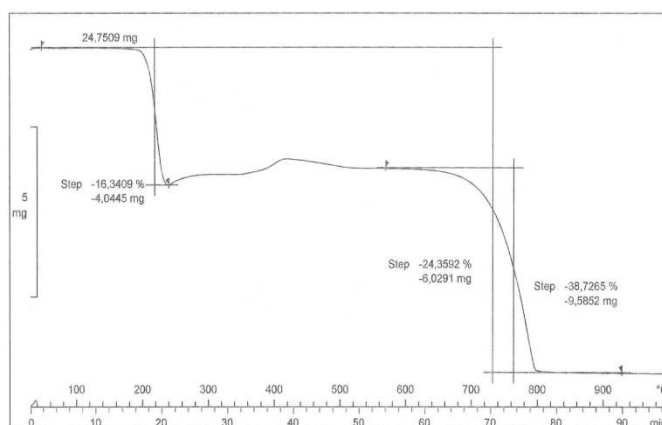


Рисунок 2б – Дериватограмма двойного сульфита меди(I)-никеля(II)  $\text{NiSO}_3 \text{Cu}_2\text{SO}_3$  (на воздухе)

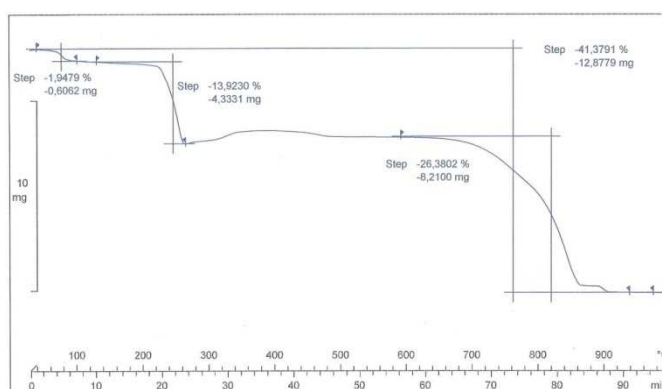


Рисунок 2в – Дериватограмма двойного сульфита меди(I)-кобальта(II)  $\text{CoSO}_3 \text{Cu}_2\text{SO}_3$  (на воздухе)

Как показано группой ученых [3, 4], для всех двойных сульфитов характерно увеличение веса во втором шаге разрушения соли в окислительной атмосферах, что мы можем достоверно наблюдать на снятых термограммах.

Этот эффект исчезает при нагревании солей в восстановительной атмосфере ( $N_2/Ar$ ) [3,4]. Увеличение веса приписывается этими авторами окислению  $Cu_2O$  в  $CuO$  и (или)  $M^{II}SO_3$  в  $M^{II}SO_4$ , которое происходит в самогенерированной атмосфере, состоящей из летучих продуктов, выпущенных на первой стадии. Проведенные исследования подтверждают эту особенность. Для соли Шевреля результаты терморентгенографического анализа показывают наличие чистой фазы  $Cu_2O$  при  $275\text{ }^\circ C$  и её дальнейший переход в  $CuO$  что подтверждает данный факт. Терморентгенографический анализ является менее селективным и не позволяет определить наличие сульфит-иона в сульфатной матрице (что связано с отсутствием сульфитов металлов в картотеке базы данных ICDD PDF).

Однако, чистые сульфаты металлов определяются с помощью этого метода для всех соединений уже при температурах порядка  $500\text{ }^\circ C$ , что согласуется с результатами ТГА и дает основания предполагать, что в синтезированной нами соли Шевреля атомы металла связаны с атомами серы именно через кислородный мостик. В случае же остальных солей ситуация осложнена тем, что чистая фаза  $Cu_2O$  на рентгенограммах не определена. Однако, сходная тенденция двойных сульфитов меди(I)-железа(II) и меди(I)-никеля(II) разлагаться через образование фазы  $Cu_2OSO_4$  и определение сульфатов при близких температурах позволяет судить об идентичности строения этих соединений и соли Шевреля. В случае  $Cu_2SO_4 \cdot CoSO_4$  результаты терморентгенографии не достоверны и требуют уточнения.

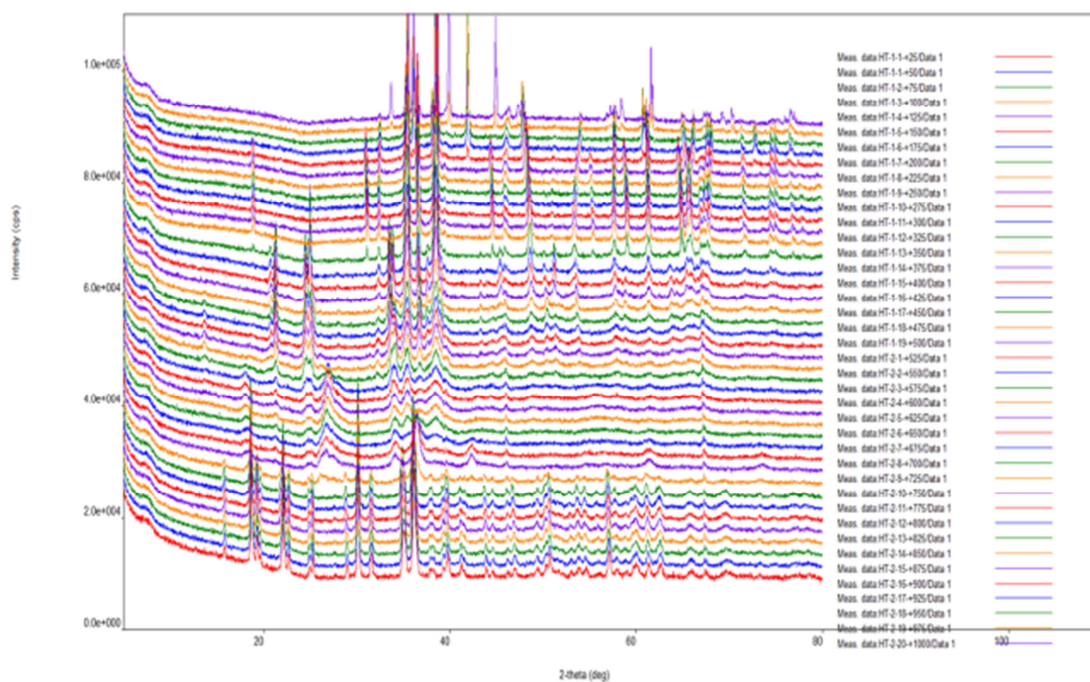


Рисунок 3 – Терморентгенограмма соли Шевреля

Следующим шагом в процессе разложения двойных сульфитов является дальнейшее отщепление  $\text{SO}_2$  и, как следствие, образование оксидов металлов. Из термограмм видно, что этот процесс начинается при  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Образование чистых оксидов подтверждается терморентгенографическим анализом при температурах не ниже  $650\text{ }^\circ\text{C}$  для всех исследованных солей. В случае  $\text{Cu}_2\text{SO}_4\cdot\text{FeSO}_4$  по результатам терморентгенографии мы можем наблюдать переходы оксидов железа из чистого гематита в магнетит. Образующиеся после охлаждения камеры фазы представляют собой купрошпинель  $\text{Cu}^{2+}(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$  и оксид меди (II). Эти фазы полностью идентичны финальным продуктам разложения схемы, предложенной группой ученых [3, 4] в воздушной атмосфере.

### **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 Optical properties of the new potential infrared-detectors  $\text{Cu}(\text{I})_2\text{SO}_3 \cdot \text{M}(\text{II})\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$ , and  $\text{Cd}$ ) series and the influence of  $\text{M}(\text{II})$  exchange Chemical Physics Letters 442 (2007) 84–88.
2. R. D. Shannon, D. B. Rogers, C. T. Prewitt Chemistry of Noble Metal Oxides. I. Syntheses and Properties of  $\text{ABO}_2$  Delafossite Compounds // Inorganic Chemistry, Vol. 10, No. 4, 1971.
3. Isomorphic Series of Double Sulfites of the  $\text{Cu}_2\text{SO}_3\cdot\text{MSO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$ , and  $\text{Cd}$ ) Type – A Review Luciana A. da Silva and Jailson B. de Andrade J. Braz. Chem. Soc., Vol. 15, No. 2, 170–177, 2004.
4. Synthesis, identification and thermal decomposition of double sulfites like  $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{MSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$  or  $\text{Cd}$ ) L. A. Silva, J. R. Matos, J. B. de Andrade, Thermochemica Acta 360 (2000) 17–27.

## Формирование полиэлектролитных комплексов к-каррагинан–желатина в водной фазе по данным $^1\text{H}$ ЯМР

Воронько Н. Г.<sup>1</sup>, Деркач С. Р.<sup>1</sup>, Толстой П. М.<sup>2</sup>, Вовк М. А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> (г. Мурманск, ФГБОУ ВО "Мурманский государственный технический университет", кафедра химии)

<sup>2</sup> (г. Санкт-Петербург, ФГБОУ ВО "Санкт-Петербургский государственный университет", Ресурсный центр "Магнитно-резонансные методы исследования")

**Аннотация.** Исследованы особенности межмолекулярного взаимодействия к-каррагинана и желатины при образовании стехиометричных полиэлектролитных комплексов полисахарид-полипептид в объеме водной фазы. В качестве метода исследования использовали  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопию. При высоких температурах, когда макромолекулы биополимеров в растворе находятся в состоянии статистического клубка, гидрофобные взаимодействия вносят существенный вклад в стабилизацию комплексов. В области температур конформационного перехода желатины клубок→спираль и ниже определяющую роль при комплексообразовании играют электростатические взаимодействия и водородные связи.

**Abstract.** Some peculiarities of intermolecular interaction of κ-carrageenan and gelatin when forming stoichiometric polysaccharide–polypeptide polyelectrolyte complexes within the aqueous phase were examined. The major investigation method used was high-resolution  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy. At high temperatures, when biopolymer macromolecules in solution are in the state of random coil, hydrophobic interactions make a major contribution to the complex stabilization. At the temperatures of conformation transition gelatins coil→helix and at lower temperatures electrostatic interactions and hydrogen bonds play a defining role during the complex formation.

**Ключевые слова:** к-каррагинан, желатина, полиэлектролитные комплексы,  $^1\text{H}$  ЯМР спектры высокого разрешения.

**Key words:** κ-carrageenan, gelatin, polyelectrolyte complexes, high-resolution  $^1\text{H}$  NMR spectra.

### 1. Введение

Одним из приоритетных направлений современной науки о растворах полиэлектролитов является исследование формирования и физико-химических свойств полиэлектролитных комплексов (ПЭК) в водных растворах [1–4]. Такие комплексы могут формироваться из противоположно заряженных биополимеров, например, полисахаридов и/или белков. Если соотношение заряженных групп одного биополимера к группам с противоположным зарядом другого биополимера в комплексе 1 : 1, ПЭК являются стехиометричными, в противном случае – нестехиометричными [2]. Научный интерес к ПЭК имеет не только фундаментальное, но и прикладное значение, поскольку

данные комплексы являются основой для создания широкого спектра новых материалов, применяемых в биотехнологии, медицине, фармацевтике и пищевой индустрии [3; 4].

Использование анионного полисахарида к-каррагинана в качестве основы ПЭК является весьма заманчивым с практической точки зрения. к-Каррагинан имеет богатые природные источники, его получают из красных морских водорослей (*Rhodophyta*), главным образом из *Kappaphycus alvarezii* (*Cottonii*) [5, 6]. Макромолекула к-каррагинана построена из повторяющихся каррабиозных единиц, которые состоят из чередующихся звеньев 3-О-замещённой 4-сульфо-β- и 4-О-замещённой 3,6-ангидро-α-D-галактопиранозы, соединённых чередующимися (1–4) и (1–3) гликозидными связями. Некоторые группы –ОН в обоих звеньях могут быть метилированы [5]. Согласно номенклатуре, предложенной в [7], звенья каррабиозной единицы к-каррагинана обозначают G4S и DA соответственно.

В водном растворе макромолекула к-каррагинана несёт отрицательный заряд – по одной отрицательно заряженной сульфогруппе на каррабиозную единицу. Поэтому в присутствии полиэлектролитов, имеющих положительные заряды, происходит самосборка ПЭК к-каррагинана с комплементарным полиэлектролитом.

В настоящей работе в качестве полиэлектролита, комплементарного к-каррагинану, выбрана желатина. Желатина является продуктом расщепления коллагена – белка соединительной ткани хордовых (*Chordata*). Желатина – это полиамфолит, макромолекула которого имеет как положительно, так и отрицательно заряженные группы. Положительный заряд макромолекулы обеспечивается остатками лизина (*Lys*), гидроксизина (*Hyl*), гистидина (*His*) и аргинина (*Arg*) [8; 9].

Целью работы являлось исследование особенностей формирования ПЭК к-каррагинан–желатина в водной среде в области рН немного выше изоэлектрической точки желатины. Произведена оценка вклада различных межмолекулярных взаимодействий в общий механизм комплексообразования. Для достижения этой цели была использована спектроскопия <sup>1</sup>H ЯМР. Этот метод позволяет сделать качественные выводы о подвижности отдельных участков каррабиозной единицы к-каррагинана и отдельных аминокислотных остатков желатины.

Данное исследование продолжает серию ранее опубликованных авторами работ по изучению формирования ПЭК желатины с ионными полисахаридами морского происхождения [10–15].

## 2. Экспериментальная часть

В работе использовали образец κ-каррагинана с массовой долей влаги 7.7 %. Также использовали желатину типа В из бычьей кожи с твёрдостью по Блуму 225 и изоэлектрической точкой  $pI_{gel}$  4.7. Средневязкостная молекулярная масса  $\bar{M}_\eta$  и эффективный радиус макромолекулярного клубка при бесконечном разбавлении  $R_{app}^\eta$  составляли: для κ-каррагинана 430 kDa и 39 nm; для желатины 96 kDa и 9 nm соответственно [14]. Образцы биополимеров были предоставлены фирмой *Sigma-Aldrich*.

Исходные растворы κ-каррагинана и желатины готовили отдельно по стандартной методике. В качестве растворителя использовали тяжёлую воду D<sub>2</sub>O (99.8 % D, *abcr GmbH*, Germany). В растворе κ-каррагинана при концентрации 1.0 % pH составлял 8.9. В растворе желатины при концентрации 2.0 % pH составлял 4.9  $\approx pI_{gel}$ . (pH растворов биополимеров и их смесей измеряли предварительно в H<sub>2</sub>O).

Водные смеси κ-каррагинана и желатины готовили смешиванием исходных растворов при 40 °C согласно заданным массовым соотношением биополимеров  $Z$  ( $g_{car}/g_{gel}$ ). В работе исследовали смеси биополимеров при концентрации желатины 2.0% и  $Z$  от 0.03 до 0.75. Было установлено, что в данной области  $Z$  формируются стехиометричные ПЭК κ-каррагинан–желатина [14]. pH смесей биополимеров был в диапазоне от 5.2 до 5.5 (чуть выше  $pI_{gel}$ ). В данной области pH при всех исследованных соотношениях  $Z$  фазового разделения и коацервации смесей не наблюдалось.

В качестве метода исследования использовали ЯМР-спектроскопию высокого разрешения на ядрах <sup>1</sup>H [16]. Одномерные (1D) спектры <sup>1</sup>H ЯМР регистрировали на спектрометре ЯМР Avance III 500 (*Bruker*) с рабочей частотой для протонов 500 МГц. Химические сдвиги  $\delta$  с точностью до 0.001 ppm определяли относительно внешнего эталона – тетраметилсилана Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. Спектры регистрировались как Фурье-преобразования спада свободной индукции после 16-ти накоплений. Релаксационная задержка для импульсной последовательности  $zg30$  (импульсы 30°) составила 1 s.

## 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены 1D-спектры <sup>1</sup>H ЯМР водных растворов κ-каррагинана (рис. 1a) и желатины (рис. 1b) при температурах 40, 23 и 14 °C. Идентификацию линий спектра биополимеров осуществляли при 40 °C, поскольку при данной температуре в состоянии статистического клубка находятся макромолекулы и κ-каррагинана, и желатины. Отдельные линии спектров κ-кар-



рагинана были отнесены к протонам определённых участков каррабиозной единицы согласно данным, приведённым в работах [17, 18]. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР желатины к определённым аминокислотным остаткам соответствуют [16, 19, 20]. В спектрах обоих биополимеров при понижении температуры наблюдается сдвиг сигналов в сильное поле (уменьшение  $\delta$ ), что может быть связано с усилением взаимодействий между отдельными макромолекулами или между частями одной молекулы.

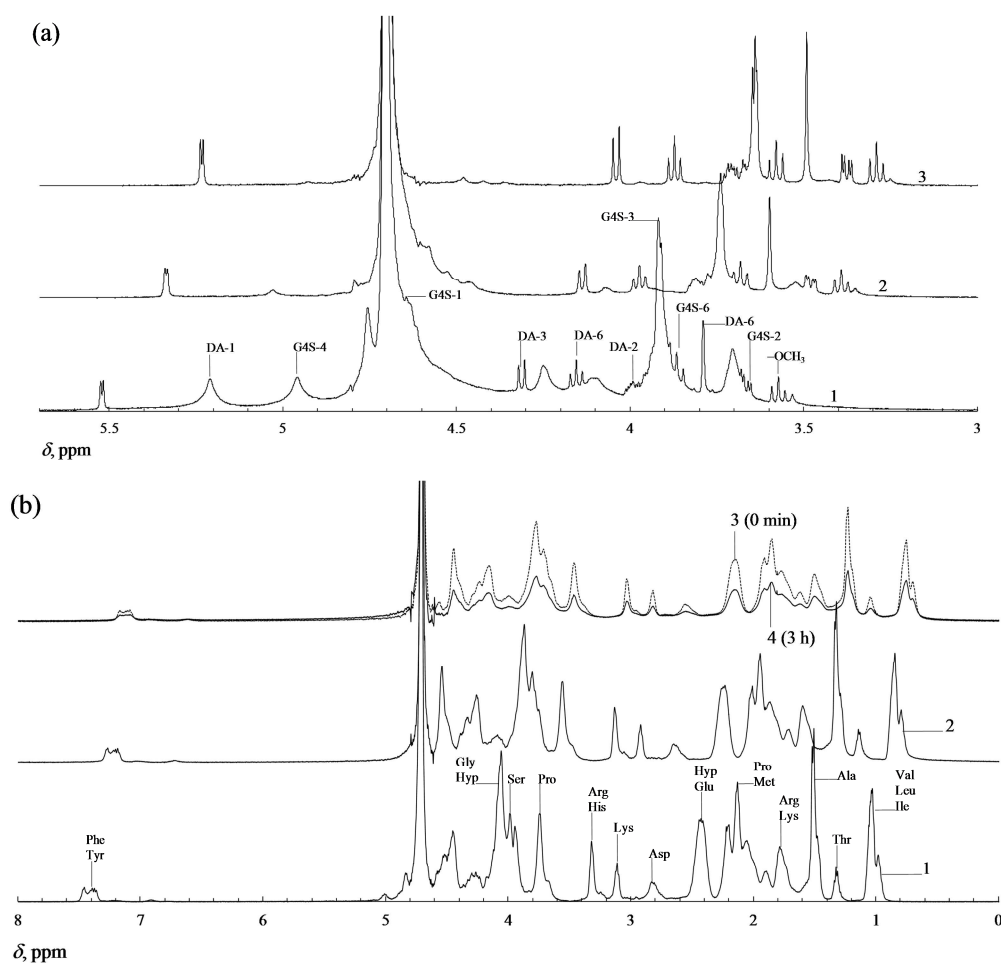


Рисунок 1 –  $^1\text{H}$  ЯМР спектры растворов к-каррагинана (1.0%) (а) и желатины (2.0%) (б) при 40 (1), 23 (2) and 14 (3, 4) °С

Для растворов к-каррагинана интегральная интенсивность  $I$  отдельных сигналов не менялась со временем, начиная с момента достижения температуры измерения. Для растворов желатины такое наблюдалось только при 40 и 23 °С, а при температуре 14 °С интенсивность  $I$  сигналов понижалась, достигая постоянного (равновесного) значения через 3 ч термостатирования (рис. 1б, кривые 3, 4), при этом значения  $\delta$  не менялись.

На рис. 2 представлены спектры  $^1\text{H}$  ЯМР водных смесей к-каррагинана и желатины (2.0 %) при соотношениях биополимеров  $Z \leq 0.75$ , снятые при 40,

23 и 14 °С; для сравнения на тех же графиках приведены спектры исходных растворов отдельных биополимеров. Также на рис. 2 указаны химические сдвиги  $\delta$  сигналов, положения которых измеримо изменяются при увеличении  $Z$ .

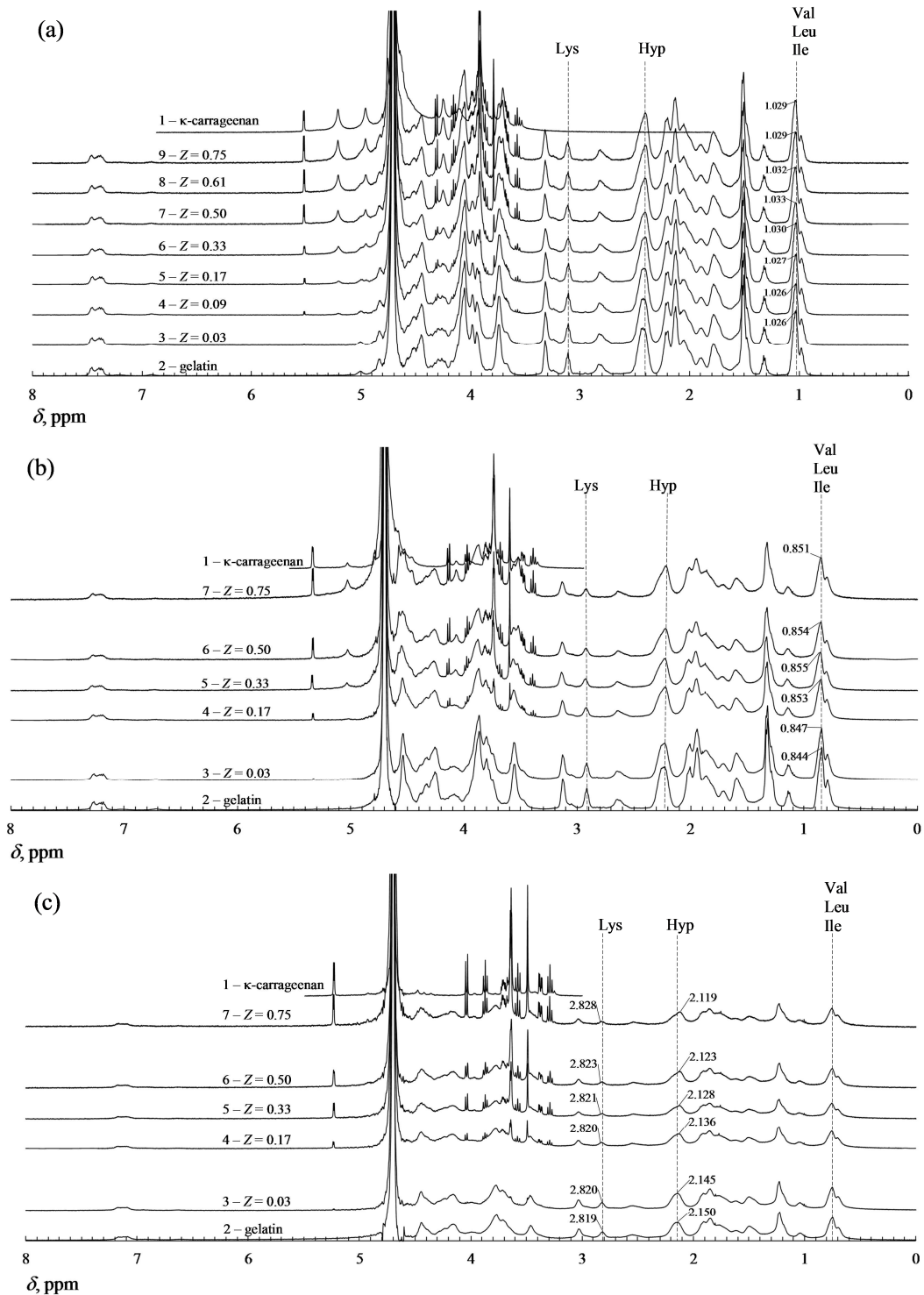


Рисунок 2 –  $^1\text{H}$  ЯМР спектры растворов  $\kappa$ -каррагинана (1.0 %), желатины (2.0 %) и водных смесей  $\kappa$ -каррагинан–желатина при разных массовых соотношениях  $\kappa$ -каррагинан/желатина  $Z$  при 40 (a), 23 (b) and 14 (c) °С

Зависимость равновесной интегральной интенсивности  $I$  сигналов лизина  $Lys$ ; валина  $Val$ / лейцина  $Leu$ / изолейцина  $Ile$  и гидроксипролина  $Hyp$  от  $Z$  показана на рис. 3.

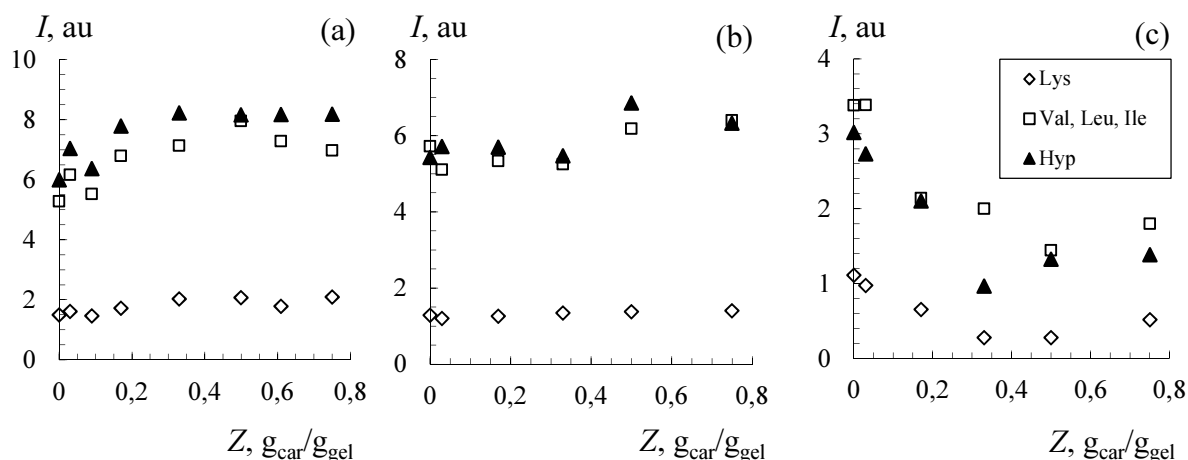


Рисунок 3 – Зависимость интегральной интенсивности  $I$  сигналов (в условных единицах au, отнесённых к сигналу 7.39 ppm при 40 °C) для аминокислотных остатков желатины  $Lys$   $\epsilon$ - $CH_2$ ;  $Val$ ,  $Leu$ ,  $Ile$   $\gamma$ -,  $\delta$ - $CH_3$  и  $Hyp$   $\beta$ - $CH_2$  от соотношения биополимеров  $Z$  при 40 (a), 23 (b) и 14 (c) °C

Рассматривая спектры, показанные на рис. 2, и зависимости  $I$  сигналов от  $Z$  на рис.3, можно сделать ряд наблюдений. С ростом  $Z$  от 0 до 0.75 происходят следующие спектральные изменения:

а) сигналы протонов  $Val/Leu/Ile$  смещаются на  $\sim 0.01$  ppm в слабое поле как при 40 °C, так и при 23 °C;

б) сигналы протонов  $Hyp$  смещаются на  $\sim 0.03$  ppm в высокое поле при 14 °C;

в) сигналы протонов  $Lys$  смещаются на  $\sim 0.01$  ppm в слабое поле при 14 °C;

г) интенсивность сигналов  $Val/Leu/Ile$ ,  $Hyp$  и  $Lys$  падает при 14 °C.

Анализируя полученные данные можно утверждать следующее. В комплексообразовании между макромолекулами биополимеров при 40 и 23 °C наибольший вклад вносят гидрофобные взаимодействия, в частности – между углеводородными радикалами остатков  $Val$ ,  $Leu$  и  $Ile$  желатины и неполярными участками  $\kappa$ -каррагинана (например, радикалами  $-CH_3$  метилированных групп каррабиозной единицы или участком  $^6CH_2$  звена DA). При понижении температуры до 14 °C роль гидрофобных взаимодействий уменьшается. При этом возрастает роль водородных связей (например, с участием группы

–ОН *Hyp*) и электростатических взаимодействий (например, с участием заряженной группы  $-\text{NH}_3^+$  *Lys*). Кроме того, уменьшение  $I$  сигнала *Hyp* и его смещение в спектре смеси биополимеров по сравнению с раствором желатины при 14 °С можно объяснить увеличением доли участков тройных спиралей желатины, стабилизированных взаимодействиями между пирролидиновыми кольцами триад *Gly-Pro-Hyp*.

#### 4. Выводы

Методом спектроскопии  $^1\text{H}$  ЯМР исследовано взаимодействие между макромолекулами к-каррагинана и желатины при образовании стехиометричных ПЭК в диапазоне соотношений биополимеров  $Z$  от 0.03 до 0.75  $\text{g}_{\text{car}}/\text{g}_{\text{gel}}$  при значениях рН от 5.2 до 5.5, немного превышающих  $pI_{\text{gel}}$  (4.7), и различных температурах. Показан вклад различных типов взаимодействий: электростатических, гидрофобных, а также водородных связей, в стабилизации комплексов.

При высоких температурах (40 °С), когда макромолекулы биополимеров находятся в состоянии статистического клубка, определяющую роль играют гидрофобные взаимодействия. При уменьшении температуры вклад гидрофобных взаимодействий в стабилизацию комплексов уменьшается. При этом возрастает роль электростатических взаимодействий и водородных связей.

Обнаружено, что комплексообразование с к-каррагинаном приводит к изменению вторичной структуры желатины, наблюдается увеличение доли упорядоченных спирализованных участков её макромолекул.

*Работа была выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект № 16-16-00076).*

#### Библиографический список

1. Kabanov, V. A. Polyelectrolyte complexes in solution and in a bulk / V. A. Kabanov // Russian Chemical Reviews. – 2005. – V. 74, № 1. – P. 3–23.
2. 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.
3. Izumrudov, V. A. Self-assembly and molecular ‘recognition’ phenomena in solutions of (bio)polyelectrolyte complexes / V. A. Izumrudov // Russian Chemical Reviews. – 2008. – V. 77, № 4. – P. 381–393.

4. Gubbala, S. K. Polyelectrolyte complex: A pharmaceutical review / S. K. Gubbala // *International Journal of Pharmacy and Biological Sciences*. – 2012. – V. 2, № 3. – P. 399 – 407.
5. Imeson, A. P. Carrageenan and furcellaran / A. P. Imeson // *Handbook of hydrocolloids* / G. O. Phillips, P. A. Williams (Edition). – 2-nd ed. – Boca Raton, Boston, New York, Washington DC : CRC Press, 2009. – P. 164–185.
6. Jiao, G. Chemical Structures and Bioactivities of Sulfated Polysaccharides from Marine Algae / G. Jiao, G. Yu, J. Zhang & H. S. Ewart // *Marine Drugs*. – 2011. – № 9. – P. 196–223.
7. Knutsen, S. H. A modified system of nomenclature for red algal galactans / S. H. Knutsen, D. E. Myslabodski, B. Larsen, A. I. Usov // *Botanica Marina*. – 1994. – V. 37, № 2. – P. 163–169.
8. Veis, A. The Macromolecular Chemistry of Gelatin / A. Veis. – New York, London : Academic Press, 1964. – 478 p.
9. 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.
10. 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.
11. Derkach, S. R. The Rheological Properties of Gelatin Gels Containing  $\kappa$ -Carrageenan / S. R. Derkach, N. G. Voron'ko, A. A. Maklakova, and Yu. V. Kondratyuk // *Colloid Journal*. – 2014. – V. 76, № 2. – P. 146–152.
12. Derkach, S. Stability and the rheological properties of concentrated emulsions containing gelatin– $\kappa$ -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.
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. Formation of  $\kappa$ -carrageenan–gelatin polyelectrolyte complexes studied by  $^1\text{H}$  NMR, UV spectroscopy and kinematic viscosity measurements / N. G. Voron'ko, S. R. Derkach, M. A. Vovk, P. M. Tolstoy // *Carbohydrate Polymers*. – 2016. – V. 151. – P. 1152–1161.
15. Derkach, S. R. The rheology of hydrogels based on chitosan–gelatin (bio)polyelectrolyte complexes / Derkach, S. R., Voron'ko, N. G., Sokolan, N. I. // *Journal of Dispersion Science and Technology*. – 2017. – V. 38. – P. 1427–1434.

16. Silverstein, R. M. Spectrometric identification of organic compounds / R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle – 7-th ed. – New York : John Wiley & Sons, Inc., 2005. – 532 p.

17. Van de Velde, F.  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  high resolution NMR spectroscopy of carrageenans: Application in research and industry / F. Van de Velde, S. H. Knutsen, A. I. Usov, H.S. Rollema, & A. S. Cerezo // Trends in Food Science and Technology. – 2002. – V. 13. – P. 73–92.

18. Kravchenko, A. O. Structural peculiarities of polysaccharide from sterile form of Far Eastern red alga *Ahnfeltiopsis flabelliformis* / A. O. Kravchenko, S. D. Anastyuk, V. V. Isakov, E. V. Sokolova, V. P. Glazunov, I. M. Yermak // Carbohydrate Polymers. – 2014. – V. 111. – P. 1–9.

19. Rodin, V.V. NMR method in the study of the interfacial adsorption layer of gelatin / V. V. Rodin, V. N. Izmailova // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 1996. – V. 106, № 2 – 3, P. 95–102.

20. Rose, P. High-resolution proton magnetic resonance studies of gelatin solution and gels / P. Rose, S. Gross // J. Photogr. Sci. – 1975. – V. 23, № 2. – P. 54–59.

## Влияние ближнего окружения на молекулярную рефракцию химической связи

Гладченко Д. В., Путинцев Н. М. (г. Мурманск, ФГБОУ ВО "Мурманский государственный технический университет", кафедра химии)

**Аннотация.** Рассчитаны значения молекулярных рефракций связей ( $C_{sp^3} - Cl$ ), ( $C_{ar} - Cl$ ) и ( $C_{ar} - C_{sp^3}$ ). Показано влияние ближнего окружения на молекулярную рефракцию конкретной химической связи.

**Ключевые слова:** молекулярная рефракция вещества, метод аддитивности, показатель преломления, электронная поляризуемость молекулы.

Молярная рефракция вещества  $R_M$  определяется из выражения [1]

$$R_M = (n_v^2 - 1) \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{\epsilon_0} \alpha_{эл}, \quad (1)$$

где  $n_v$  – абсолютный показатель преломления вещества на частоте электромагнитного поля  $\nu$ ;

$M$  – молярная масса в кг/моль;

$\rho$  – плотность в кг/м<sup>3</sup> ( $M/\rho = V_0$  – объем одного моля вещества);

$\alpha_{эл}$  – электронная поляризуемость молекулы;

$N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>;

$\epsilon_0 = 8.85419 \cdot 10^{-12}$  Ф/м – электрическая постоянная.

В рефрактометрии считается, что молярная рефракция вещества в первом приближении величина аддитивная, т. е. представляет алгебраическую сумму молярных рефракций химических связей или же из сумму молярных рефракций атомов или групп атомов, образующих молекулы.

В настоящей работе используется метод аддитивности, базирующийся на определении молекулярных рефракций химических связей, а значения  $R_M$  определяются для желтой линии натрия (589.26 нм):

$$R_M = \sum_i^n R_{M_{cb}}(X-Y), \quad (2)$$

где  $R_{M_{cb}}(X-Y)$  – молекулярная рефракция химической связи ( $X-Y$ ). При этом расчет значений  $R_M$  ведется при постоянной для всех веществ температуре (20 °С) и учитывается гибридизация атомов, образующих молекулу.

Этот прием позволяет частично учесть ближнее окружение атомов, образующих исследуемую связь и энергетическое состояние молекул.

Определим значения  $R_M^{20}$  химических связей  $R_M^{20}(C_{ar} - C_{ar})$ ,  $R_M^{20}(C_{ar} - H)$  и  $R_M^{20}(C_{ar} - N_{ar})$ , обозначенных нами как  $x_8$ ,  $x_9$  и  $x_{17}$  соответственно. Для этого составляем систему линейных уравнений для  $R_M^{20}$  бензола ( $C_6H_6$ ), пиридина ( $C_5H_5N$ ) и хинолина ( $C_9H_7N$ ) и решаем ее:

$$(6x_8 + 6x_9) = 111.381 \times 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль} \text{ – бензол,}$$

$$(4x_8 + 5x_9 + 2x_{17} = 103.027 \times 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль} \text{ – пиридин,}$$

$$(9x_8 + 7x_9 + 2x_{17}) = 194.636 \times 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль} \text{ – хинолин,}$$

$$x_8 = R_M^{20}(C_{ar} - C_{ar}) = 18.160 \times 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль,}$$

$$x_9 = R_M^{20}(C_{ar} - H) = 0.404 \times 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль,}$$

$$x_{17} = R_M^{20}(C_{ar} - N_{ar}) = 14.184 \times 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}.$$

Из уравнений для  $R_M^{20}$  метанола ( $R_M = 3x_1 + x_2 + x_0 = 30.996$ ); 1,4 – диоксана ( $R_M = 8x_1 + 2x_3 + 4x_2 = 87.371$ ) и 2,3 – диметилбутана ( $R_M = 14x_1 + 5x_3 = 115.984$ ), получаем:

$$x_1 = R_M(C_{sp^3} - H) = 5.730; \quad x_2 = R_M(C_{sp^3} - O_{sp^3}) = 6.806; \quad x_3 = R_M(C_{sp^3} - C_{sp^3}) = 7.153 \cdot 10^{-6} \text{ при } x_0 = R_M(O_{sp^3} - H) = 7.000 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль} \text{ (определено из H}_2\text{O)}.$$

Для определения молекулярной рефракции связи  $R_M(C_{ar} - C_{sp^3})$  составляем линейное уравнение для 1,4 – диметилбензола (табл. 3)

$$\begin{aligned} R_M^{20}(C_8H_{10}) &= 6 \cdot R_M^{20}(C_{ar} - C_{ar}) + 4 R_M^{20}(C_{ar} - H) + 2 \cdot R_M^{20}(C_{ar} - C_{sp^3}) + \\ &+ 6 \cdot R_M^{20}(C_{sp^3} - H) = (6 \cdot 18.160 + 4 \cdot 0.404 + 2 \cdot R_M^{20}(C_{ar} - C_{sp^3}) + \\ &+ 6 \cdot 5.730) \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль.} \end{aligned} \quad (3)$$

Из выражения (1) по известным  $n_v$ ,  $M$  и  $\rho$  находим "экспериментальное" значение  $R_M^{20}(C_8H_{10}) = (152.586 - 152.593) \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$ . Из выражения (2) получаем:  $R_M^{20}(C_{ar} - C_{sp^3}) = (3.806 - 3.818) \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$  (табл. 3). Аналогичным образом определяем значения  $R_M^{20}$  связей  $(C_{sp^3} - Cl)$  и  $R_M^{20}(C_{ar} - Cl)$  (табл. 1, 2).



Таблица 1 – Характеристики веществ при 20 °С

Молекула	$M, 10^{-3}$ кг/моль	$\rho^{20},$ кг·м <sup>-3</sup>	$n_D^{20}$	$R_M,$ $10^{-6}$ м <sup>3</sup> /моль	$R_M(C_{SP^3} - Cl),$ $10^{-6}$ м <sup>3</sup> /моль
CCl <sub>4</sub> , $\epsilon_s^{20} = 2.2379$ [2]	153.823 [2] 153.82 [3] 153.82 [4]	1594.03 1590 1595	1.46018 1.4601 1.4603	109.249 109.502 109.215	<b>27.312</b> 27.376 27.304
CHCl <sub>3</sub> , $\epsilon_s^{20} = 4.808$ [2]	119.370 [2] 119.38 [3]	1489.11 1480	1.44590 1.4459	87.427 87.972	При $x_1 = 5.730$ , имеем:
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , $\epsilon_s^{20} = (9.00-9.14)$ [2]	84.930 [2] 84.93 [3]	1325.60 1330	1.42416 1.4242	65.878 65.667	$x_{25} = R_M(C_{SP^3} - Cl) =$ <b>= 27.244</b>
CH <sub>3</sub> Cl, ( $t_{кип} = -24,20$ °С)	50.480 [2]	921.40	1.33840	43.353	При $x_1 = 5.730$ , имеем: <b><math>x_{25} = 26.163</math></b>
C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	236.740 [2]	2091.00	–	–	–
C <sub>2</sub> HCl <sub>5</sub> , $\epsilon_s^{20} = 3.69$ [2]	202.295 [2]	1680.80	1.50300	151.530	При $x_1 = 5.730$ ; $x_3 = 7.153$ : <b><math>x_{25} = 27.729</math></b>
1,1,1,2 – C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	167.850 [2]	1540.60	1.48210	130.373	<b><math>x_{25} = 27.940</math></b>
1,1,2,2 – C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> , $\epsilon_s^{20} = 8.200$ [2]	167.850 [2] 167.85 [3]	1594.90 1595	1.49400 1.4940	129.662 129.653	<b><math>x_{25} = 27.762</math></b>
1,1,1 – C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> , $\epsilon_s^{20} = 7.25$ [2]	133.405 [2]	1338.10	1.43380	105.259	<b><math>x_{25} = 26.972</math></b>
1,1,2 – C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> , $\epsilon_s^{20} = 7.29$ [2]	133.405 [2]	1439.31	1.47124	107.938	<b><math>x_{25} = 27.865</math></b>
1,1 – C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> , $\epsilon_s^{18} = 10$ [2]	96.960 [2]	1175.50	1.41640	82.994	<b><math>x_{25} = 26.460</math></b>
1,2 – C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> , $\epsilon_s^{20} = 10.65$	96.960 [2]	1252.09	1.44480	84.210	<b><math>x_{25} = 27.068</math></b>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl, $\epsilon_s^{20} = 9.45$ [2]	64.15 [2]	896.00	1.36800	62.745	<b><math>x_{25} = 26.942</math></b>

Таблица 2 – Характеристики веществ при 20 °С

Молекула	$M, 10^{-3}$ кг/моль	$\rho^{20},$ кг·м <sup>-3</sup>	$n_D^{20}$	$R_M, 10^{-6}$ м <sup>3</sup> /моль	$R_M(C_{ar} - Cl),$ $10^{-6}$ м <sup>3</sup> /моль
Бензол C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , $\epsilon_s^{20} = 2.2839$ [2] ( $t_{пл} = -45.00$ °С)	78.113 [2] 78.12 [3] 78.11 [4]	879.00 879 879.0	1.50112 1.5011 1.5011	111.381 111.386 111.386	$R_M = (C_{ar} - C_{ar}) =$ $= 18.160$ ; $R_M = (C_{ar} - H) =$ $= 0.404$
Хлорбензол C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl, $\epsilon_s^{20} = 5.6895$ [2] ( $t_{пл} = -45.00$ °С)	112.560 [2] 112.56 [3] 112.56 [4]	1107.00 1106 1106.6	1.52400 1.5241 1.5248	134.480 134.632 134.776	<b>23.500</b> ; 23.652; 23.796
1,2 – Дихлорбензол C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ( $t_{пл} = -17$ °С), $\epsilon_s^{25} = 9.93$ [2]	147.004 [2] 147.01 [4]	1305.89 1305.9	1.55145 1.5515	158.386 158.408	23.905; 24. 916

Окончание табл. 2

Молекула	$M, 10^{-3}$ кг/моль	$\rho^{20},$ кг·м <sup>-3</sup>	$n_D^{20}$	$R_M, 10^{-6}$ м <sup>3</sup> /моль	$R_M(C_{ar} - Cl),$ $10^{-6}$ м <sup>3</sup> /моль
1,3 – Дихлорбензол $C_6H_4Cl_2, (t_{пл} = 53.13 \text{ }^\circ\text{C}),$ $\varepsilon_S^{25} = 5.04$ [2]	147.004 [2]	1288.44	1.54860	159.523	24.473
1,4 – Дихлорбензол $C_6H_4Cl_2, (t_{пл} = -24.0 \text{ }^\circ\text{C}),$ $\varepsilon_S^{50} = 2.410$ [2]	147.004[2]	1241.66 *	1.52849 *	158.206 *	23.815
Среднее по трем изото- пам $C_6H_4Cl_2$		1278.663	1.54285	158.699 *	<b>24.062</b>
1,2,4 – Трихлорбензол, $C_6H_3Cl_3, (t_{пл} = 16.00 \text{ }^\circ\text{C}),$ $\varepsilon_S^{20} = 3.98$ [2]	181.450 [2] 181.45 [3]	1454.20 1454	1.57170 1.5717	183.452 183.477	<b>24.426;</b> 24.435

Таблица 3 – Характеристики веществ при 20 °С

Молекула	$M, 10^{-3}$ кг/моль	$\rho^{20},$ кг·м <sup>-3</sup>	$n_D^{20}$	$R_M,$ $10^{-6}$ м <sup>3</sup> /моль	$R_M(C_{ar} - C_{sp^3}),$ $10^{-6}$ м <sup>3</sup> /моль
Пентаметилбензол $C_6H(CH_3)_5, (t_{пл} = 54.00 \text{ }^\circ\text{C}),$ $\varepsilon_S^{61} = 2.358$ [2]	148.250 [2]	917.00	1.52700	215.299	<b>3.997</b>
1,2,3,4 – Тетраметилбензол; $C_6H_2(CH_3)_4; (t_{пл} = -6.20 \text{ }^\circ\text{C}),$ $\varepsilon_S^{23} = 2.596$ [2]	134.220 [2]	905.20	1.52030	194.437	<b>3.977</b>
1,2,3 – Триметилбензол $C_6H_3(CH_3)_3, t_{пл} = -25.40 \text{ }^\circ\text{C},$ $\varepsilon_S^{20} = 2.636$ [2]	120.194 [2]	894.4	1.5139	173.611	<b>3.956</b>
1,2,4 – Триметилбензол $C_6H_3(CH_3)_3, t_{пл} = -43.80 \text{ }^\circ\text{C},$ $\varepsilon_S^{20} = 2.399$ [2]	120.194 [2]	875.8	1.5048	173.528	<b>3.929</b>
1,3,5 – Триметилбензол (мезитилен), $C_6H_3(CH_3)_3,$ $(t_{пл} = -44.72; -53.5; -52.7 \text{ }^\circ\text{C};$ $-44.7 \text{ }^\circ\text{C}), \varepsilon_S^{20} = 2.279$ [2]	120.194 [2] 120.20 [4] 120.20 [5] 120.20 [3]	865.18 865.2 864 865	1.49937 1.4994 1.4967 1.4994	173.392 173.409 172.525 173.409	<b>3.883</b> 3.889 3.594 3.889
1,4 – Диметилбензол (п-ксилол), $C_6H_4(CH_3)_2,$ $(t_{пл} = 13.263 \text{ }^\circ\text{C}), \varepsilon_S^{20} = 2.268$	106.167[2] 106.17 106.17 [3]	860.98 861.1 861	1.49582 1.4958 1.4958	152.593 152.568 152.586	<b>3.818</b> 3.806 3.815
1,2,4 – Тoluол, $C_6H_5(CH_3)$ $(t_{пл} = -94.991; -95; -95 \text{ }^\circ\text{C}),$ $\varepsilon_S^{20} = 2.3916$ [2]	92.140[2] 92.15 [3] 92.14 [5] 92.14 [4]	866.83 867 867 866.9	1.49693 1.4961 1.4969 1.4969	131.891 131.616 131.856 131.871	<b>3.721</b> 3.446 3.685 3.701

Анализ данных табл. 1–3 показывает, что молекулярные рефракции химических связей между отдельными эффективными атомами в молекулах зависят не только от типа гибридизации непосредственно взаимодействующих атомов, но и от их ближнего окружения. Из табл. 1 следует, что в молекулах, являющихся производными тетрахлорметана ( $\text{CCl}_4$ ), с увеличением числа атомов Cl величина молекулярной рефракции  $R_M(C_{\text{sp}^3} - \text{Cl})$  увеличивается; для производных тетрахлорэтилена ( $\text{C}_2\text{Cl}_6$ ) зависимость данной связи от вариации атомов H и Cl неясна, и, по-видимому, требует повышения точности экспериментальных определений  $n_D^{20}$  и  $\rho$ .

Из данных табл. 2 следует, что замещение атомов H атомами Cl в бензольном кольце приводит к увеличению молекулярной рефракции связи  $R_M(C_{\text{ar}} - \text{Cl})$ , а из табл. 3 видно, что замещение группы атомов  $\text{CH}_3$  атомами H в бензольном кольце приводит к уменьшению величины молекулярной рефракция связи  $R_M(C_{\text{ar}} - C_{\text{sp}^3})$ .

### Библиографический список

1. Путинцев, Н. М. Классическая теория поляризации молекулярных систем / Н. М. Путинцев, Д. Н. Путинцев. М.: Физматлит, 2011. 176 с.
2. Ахадов, Я. Ю. Диэлектрические параметры чистых жидкостей: справочник / Я. Ю. Ахадов. – М. : Изд-во МАИ, 1999. – 856 с.
3. Гордон А., Форд Р. Спутник химика / Пер. с англ. Е. Л. Розенберга и С. И. Коппель. – М. : Мир. 1976. 541 с.
4. Краткий справочник химика / Перельман В. И., изд. 7-е. – М.-Л. : 1964. 620 с.
5. Краткий справочник по химии / Гороновский И. Г., Назаренко Ю. П., Некряч Е. Ф. ; под общ. Ред. Д. х. н. проф. О. Д. Куриленко, 3-е испр. и доп. изд. – Киев : 1965. 835 с.

## **Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение хондроитина сульфата, выделенного из хрящевой ткани северного ската**

**Долгопятова Н. В.<sup>1</sup>, Кучина Ю. А.<sup>1</sup>, Новиков В. Ю.<sup>2</sup>, Коновалова И. Н.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>(г. Мурманск, ФГБОУ ВО "Мурманский государственный технический университет", кафедра химии, e-mail: iranion@yandex.ru)

<sup>2</sup>(г. Мурманск, ФГБУН "Полярный научно-исследовательский институт морского рыбного хозяйства и океанографии им. Н. М. Книповича" (ПИНРО))

**Аннотация.** Показано влияние ферментных препаратов панкреатина, гепатопанкреатина и протосубтилина на молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение природного полисахарида хондроитина сульфата, полученного из хрящевой ткани северного ската. Установлено, что фермент гепатопанкреатин вызывает деструкцию хондроитина сульфата и уменьшает его молекулярную массу.

**Abstract.** The influence pancreatin enzyme preparations, hepatopankreatin and protosubtilin on molecular weight and molecular weight distribution of chondroitin sulfate - natural polysaccharide, derived from Northern skate's cartilaginous tissue - is shown. It was established that the hepatopankreatin enzyme causes chondroitin sulfate destruction and decreases its molecular weight.

**Ключевые слова:** хондроитина сульфат, ферментативный гидролиз, молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение.

**Key word:** chondroitin sulfate, enzymatic hydrolysis, molecular weight, molecular weight distribution.

Проблема рационального использования морских биоресурсов является актуальной. Решение этой проблемы связано с разработкой научно-обоснованных малоотходных технологий переработки гидробионтов. Одной из таких технологий является технология получения хондроитина сульфата, используемого при производстве обогащенных пищевых продуктов, профилактических и медицинских препаратов.

Природный полисахарид хондроитина сульфат (ХС), представляет собой сульфатированный гликозаминогликан, макромолекулы которого состоят из чередующихся мономерных звеньев сульфатированного N-ацетил-D-галактозамина и D-глюкуроновой кислоты (рис. 1) [1].

Основные стадии получения хондроитина сульфата включают: обезжиривание сырья, щелочной и ферментативный гидролиз, выделение хон-

дроитина сульфата из раствора, дополнительную очистку препарата, сушку [2, 3, 4]. За основу технологии выделения хондроитина сульфата был взят способ, приведенный в работе [5].

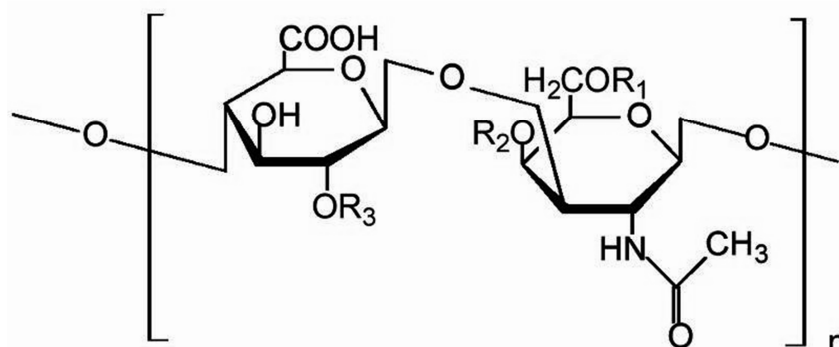


Рисунок 1 – Мономерное звено хондроитинсульфата

В качестве сырья при получении ХС использовали хрящевую ткань северного ската (*Amblyraja hyperborean*). Ферментативный гидролиз проводили под действием протеолитических ферментов – панкреатина, гепатопанкреатина (ферментный препарат, выделенный из гепатопанкреаса камчатского краба) и протосубтилина ГЗх – ферментный препарат микробного происхождения.

Ферментативный гидролиз проводили при температуре  $50 \pm 1$  °С в течение 6 ч при постоянном перемешивании. Концентрация ферментного препарата составляла 6 г на 1 кг сырья. Твердый осадок, полученный после ферментализации, отделяли с помощью фильтрации. Гидролизат хрящевой ткани после щелочной и ферментативной обработки сырья содержит полисахариды, продукты расщепления белков, соли.

Выделение хондроитина сульфата из гидролизата проводили методом осаждения при добавлении к нему избытка осадителя – этилового спирта с концентрацией 96 %.

Хондроитина сульфат по литературным данным имеет молекулярную массу до 100 кДа. Большинство пищевых добавок содержат хондроитинсульфат с меньшей молекулярной массой, приблизительно 17 кДа. Низкомолекулярный хондроитина сульфат обладает более высокой скоростью усвоения, чем высокомолекулярный [6].

Среднемассовую молекулярную массу хондроитинсульфатов определяли нефелометрическим методом и с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

Сущность нефелометрического метода заключается в измерении интенсивности света, рассеянного раствором хондроитина сульфата в дистиллированной воде [7].

В таблице приведены результаты влияния вида ферментного препарата на среднемассовую молекулярную массу хондроитина сульфата, полученные нефелометрическим методом.

Таблица – Молекулярная масса образцов хондроитина сульфата, полученных в присутствии различных ферментов.

Ферментный препарат	Молекулярная масса хондроитина сульфата, кДа
гепатопанкреатин	$37 \pm 3$
протосубтилин	$50 \pm 2$
панкреатин	$68 \pm 4$

Из таблицы следует, что среднемассовая молекулярная масса хондроитина сульфатов, полученных из хрящевой ткани северного ската, не превышает 70 кДа, что соответствует литературным данным. Хондроитина сульфат, осажденный из гидролизата, полученного под действием гепатопанкреатина, характеризуется более низкой среднемассовой молекулярной массой ( $MM_{cp.} = 37 \pm 3$  кДа).

Поскольку ХС используется как фармацевтический препарат, то величина его молекулярной массы определяет возможности его использования. Чем меньше молекулярная масса, тем лучше растворимость ХС и, следовательно, более широкий спектр лекарственных форм, например, можно получать таблетки, использовать растворы ХС для инъекций.

Для изучения молекулярно-массового распределения хондроитина сульфатов методом ВЭЖХ использовали хроматограф LC-10A (Shimadzu, Япония) с колонкой TSK-gel Alpha-4000 (7,8 мм × 30 см, 13 мкм) (Tosoh, Япония), скорость элюирования – 1,0 мл/мин, температура колонки 40 °С. Детекторы: спектрофотометрический SPD-10A<sub>VP</sub> (205 и 280 нм) и рефрактометрический RID-10A.

На основании калибровки был определен объем колонки TSK-gel Alpha-4000, который составил от 5 до 10 см<sup>3</sup>.

Результаты изучения молекулярно-массового распределения хондроитина сульфатов методом ВЭЖХ с использованием рефрактометрического детектора (RID) приведены на рис. 2. Для сравнения на этом рисунке при-

ведены результаты молекулярно-массового распределения коммерческого препарата хондроитина сульфата.

Из данных, приведенных на рис. 2, следует, что образцы ХС, полученные в присутствии фермента гепатопанкреатин, не имеют пиков в диапазоне от 5 до 10 см<sup>3</sup> и располагается рядом с холостой пробой (0,2 М NaCl). По всей видимости, в присутствии этого фермента хондроитина сульфат гидролизуется с образованием низкомолекулярных поли- и олигосахаридов. Образцы хондроитин сульфата, полученные под действием ферментного препарата протосубтилин, имеют пики практически при одном удерживающем объеме, что соответствует молекулярной массе 42,3–46,8 кДа. Образцы хондроитин сульфата, выделенные из панкреатического гидролизата, имеют пики при объеме удерживания 6,8 и 7,7 см<sup>3</sup> (молекулярная масса соответственно 42,3кДа и 20,6 кДа). Образец коммерческого хондроитина сульфата имеет молекулярную массу 13,30 кДа.

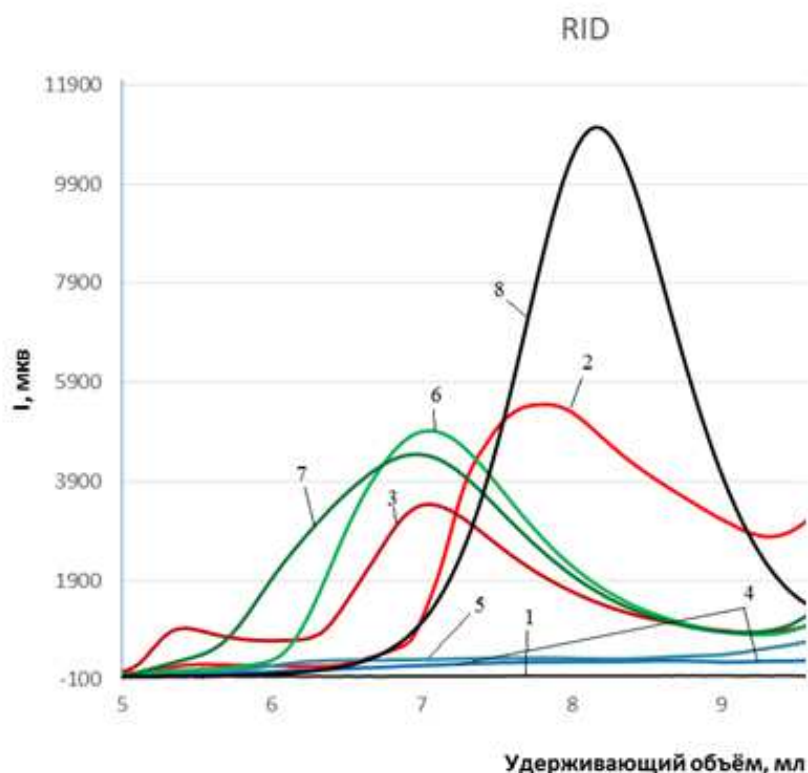


Рисунок 2 – Молекулярно массовое распределение образцов хондроитина сульфата, полученных в присутствии различных ферментов.

Рефрактометрический детектор. Кривые: 1 – холостая проба; 2 и 3 – ХС, полученный в присутствии панкреатина; 4 и 5 – ХС, полученный в присутствии гепатопанкреатина; 6 и 7 – ХС, полученный в присутствии протосубтилина; 8-ХС коммерческий

Результаты молекулярно-массового распределения хондроитина сульфатов, полученные методом ВЭЖХ, согласуются с данными по определению молекулярной массы нефелометрическим методом.

Молекулярно-массовое распределение образцов ХС, полученное с помощью спектрофотометрического детектора при  $\lambda = 205$  нм, совпадает с распределением, полученном на рефрактометрическом детекторе. Образцы ХС, полученные под действием гепатопанкреатина не имеют пиков в диапазоне от 5 до 10 см<sup>3</sup>, что подтверждает их деструкцию и образование низкомолекулярных фракций. Хондроитина сульфаты, полученные под действием протосубтилина, имеют пики практически при одинаковом объеме удерживания ( $V = 6,7-6,8$  см<sup>3</sup>). Образцы ХС, выделенные из панкреатического гидролизата имеют пики в низкомолекулярном ( $V = 7,7$  см<sup>3</sup>) и высокомолекулярном ( $V = 6,8$  см<sup>3</sup>) диапазонах.

Результаты молекулярно-массового распределения образцов ХС, полученные на спектрофотометрическом детекторе при  $\lambda = 280$  нм, приведены на рис. 3.

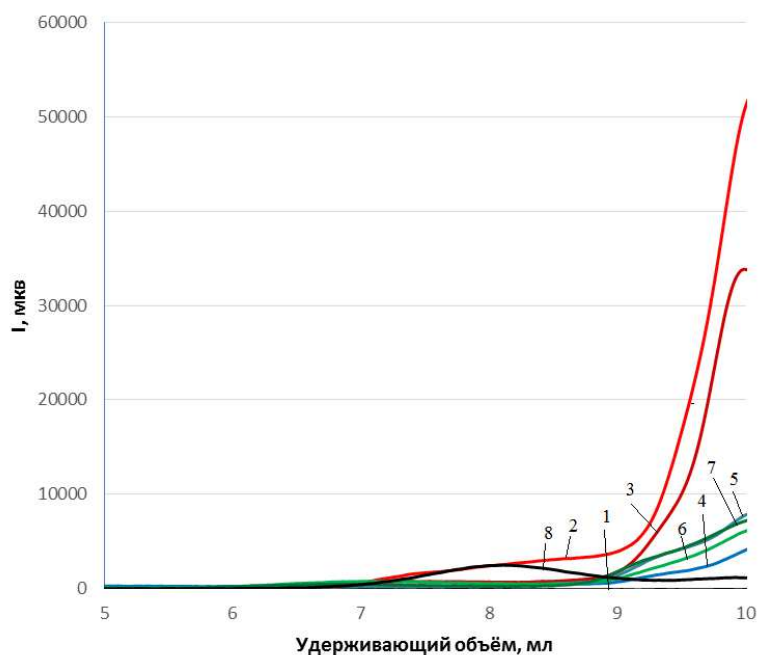


Рисунок 3 – Молекулярно массовое распределение образцов хондроитина сульфата, полученных в присутствии различных ферментов.

Спектрофотометрический детектор ( $\lambda = 280$  нм).

Кривые: 1- холостая проба; 2 и 3 – ХС, полученный в присутствии панкреатина; 4 и 5 – ХС, полученный в присутствии гепатопанкреатина; 6 и 7 – ХС, полученный в присутствии протосубтилина; 8-ХС коммерческий



Из литературы известно, что при  $\lambda = 280$  нм поглощаются белковые фракции, которые, по всей видимости, присутствуют в образцах. Наличие пиков в области удерживающего объема  $V = 8$  см<sup>3</sup> свидетельствуют о наличии высокомолекулярных белков. Наличие пиков при  $V = 10$  см<sup>3</sup> соответствует низкомолекулярным фракциям белков и аминокислот.

Для объяснения влияния ферментов на молекулярно-массовое распределение хондроитина сульфата было изучено молекулярно-массовое распределение образцов коммерческого ХС в присутствии ферментов пажератина, гепатопажератина и протосубтилина. Коммерческий хондроитина сульфат обрабатывали ферментами в течение 3 и 5 ч.

Пики ХС, обработанного гепатопажератином в течение 3 и 5 ч, сдвинулись по отношению к пикам ХС, обработанного пажератином и протосубтилином, в область больших значений удерживающего объема ( $V = 8,3$  см<sup>3</sup>). Амплитуда этих пиков стала меньше, что говорит об уменьшении молекулярной массы образцов.

Результаты этого эксперимента подтвердили вывод о снижении молекулярной массы ХС, полученного из хрящевой ткани северного ската в присутствии фермента гепатопажератина.

Таким образом, показано, что среднемассовая молекулярная масса хондроитина сульфата из хрящевой ткани северного ската зависит от природы фермента. Среднемассовая молекулярная масса образцов хондроитина сульфата, полученных из хрящевой ткани северного ската в присутствии ферментов пажератина и протосубтилина, составляет 50–70 кДа. Фермент гепатопажератин вызывает деструкцию хондроитина сульфата и уменьшает его молекулярную массу.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного фонда (Проект № 16-16-00076).*

### **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. Takai, Н. Kono ; заявитель и патентообладатель М. Takai, Н. Kono – № 220539; заявл. 17.12.2002; опубл. 28.08.2003.

6. Adebawale, A. Analysis of glucosamine and chondroitin sulfate content in marketed products and the Caco-2 permeability of chondroitin sulfate raw materials / A. Adebawale, D. S. Cox, Z. Liang, N. D. Eddington // *The Journal of the American Nutraceutical Association*. – 2000. – № 3. – P. 37–44.

7. Martin B. Mathews. Sodium chondroitin sulfate-protein complexes of cartilage. I. Molecular weight and shape / Martin B. Mathews, Irene Lozaityte // *Archives of Biochemistry and Biophysics*. – 1958. – Vol. 74, № 1. – P. 158–174.

## **Влияние дисперсности на кристаллизацию капель в обратных водонефтяных эмульсиях**

**Колотова Д. С.<sup>1</sup>, Бричка К. М.<sup>1</sup>, Simonsen G.<sup>2</sup>, Деркач С. Р.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> (г. Мурманск, ФГБОУ ВО "Мурманский государственный технический университет", кафедра химии, kolotovads@gmail.com)

<sup>2</sup> (Trondheim, Norwegian University of Science and Technology, Department of Chemical Engineering, Ugelstad Laboratory)

**Аннотация.** Исследована кристаллизация капель воды в обратных водонефтяных эмульсиях при атмосферном давлении. Методами спектроскопии ядерно-магнитного резонанса и оптической микроскопии определены средние размеры капель. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии установлена корреляция между температурой кристаллизации капель и их дисперсностью.

**Abstract.** Water droplet crystallization is investigated at ambient pressure conditions in inverse water-in-crude oil emulsions. Nuclear magnetic resonance spectroscopy and optical microscopy imaging establish mean droplet sizes. Differential scanning calorimetry establishes the correlation between crystallization temperature of the water droplets and their sizes.

**Ключевые слова:** эмульсии вода-в-нефти, кристаллизация капель, дифференциальная сканирующая калориметрия.

**Key words:** water-in-oil emulsions, droplets crystallization, differential scanning calorimetry.

Традиционные запасы нефти постепенно истощаются во всем мире. По этой причине внимание ученых и промышленных компаний сосредоточено на разработке нетрадиционных нефтяных ресурсов, в особенности месторождений, расположенных в зоне Арктического континентального шельфа. Однако при добыче и транспортировке нефти в специфических климатических условиях Арктики возникает целый ряд проблем. Во-первых, из смеси нефти, пластовой воды и попутных газов формируются обратные эмульсии типа вода-в-масле (в/м). Особенно остро эта проблема стоит при работе с тяжелыми нефтями, в состав которых входят асфальтены и смолы. Присутствие данных веществ в высоких количествах приводит к повышению вязкостных свойств жидкости до экстремальных значений. Второй и не менее важной проблемой являются газовые гидраты. Они формируются в условиях низких температур и высоких давлений и представляют собой твердые кристаллические вещества, состоящие из воды и газа, присутствующих в нефтяной эмульсии. Формирование гидратных отложений приводит к снижению эффективного диаметра трубопровода и, как следствие, к закупорке и разрыву трубопровода, что, в конечном счете, приводит к разливу нефти и серьез-

ным экологическим проблемам. Зона Арктического шельфа крайне чувствительна к токсическим загрязнениям, поскольку при низких температурах и низком содержании бактерий в морской воде биодegradация происходит очень медленно.

Известно, что чем выше стабильность водонефтяной эмульсии, тем ниже риск агломерации гидратов. По этой причине важно осуществлять контроль стабильности эмульсий для предотвращения образования гидратных пробок. Главную роль при исследовании устойчивости эмульсий играют размеры капель дисперсной фазы и их распределение.

Целью настоящей работы являлось определение условий для создания стабильных эмульсий типа вода-в-нефти, где формирование гидратов будет происходить в трубопроводе на микроуровне. В результате будут получены стабильные дисперсии гидрат(лед)-в-нефти, обладающие низкой вязкостью, что позволит существенно снизить затраты на транспортировку.

Таблица 1 – Характеристики тяжелой нефти Северного моря

Параметр	Содержание
Насыщенные углеводороды (% масс.)	37,4 ± 0,5
Ароматические углеводороды (% масс.)	44,1 ± 0,5
Смолы (% масс.)	16,1 ± 0,6
Асфальтены (% масс.)	2,54 ± 0,03
Плотность (г/см <sup>3</sup> , 20 °С)	0,934 ± 0,001
Кислотное число, (мг КОН/г)	2,15 ± 0,02
Щелочное число, (мг КОН/г)	2,81 ± 0,04
Динамическая вязкость (мПа·с)	325,3 ± 0,1

В качестве модельных систем, имитирующих дисперсии гидрат-в-нефти, в работе использовались системы лед-в-нефти.

Эмульсии в/м различной концентрации ( $\varphi = 0,05 \div 0,3$ ) получали путем диспергирования водной фазы в масляной при различных скоростях диспергирования: 2 000, 8 000, 16 000 и 24 000 об/мин. В качестве масляной фазы использовали тяжелую нефть Северного моря (табл. 1), в качестве водной – 3,5 % раствор NaCl. Природные поверхностно-активные вещества, входящие в состав нефти (асфальтены и смолы), являлись стабилизаторами обратных эмульсий.

Методом оптической микроскопии (рис. 1) и спектроскопии ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) получено распределение капель по размерам и определены значения среднего диаметра капель в эмульсиях.

Видно, что с увеличением скорости диспергирования с 2 000 до 8 000 об/мин средний диаметр капель снижается с 8 до 4 мкм. По данным ЯМР

(рис. 2) видно, что дальнейшее увеличение скорости диспергирования вызывает несущественное снижение размера капель в образцах.

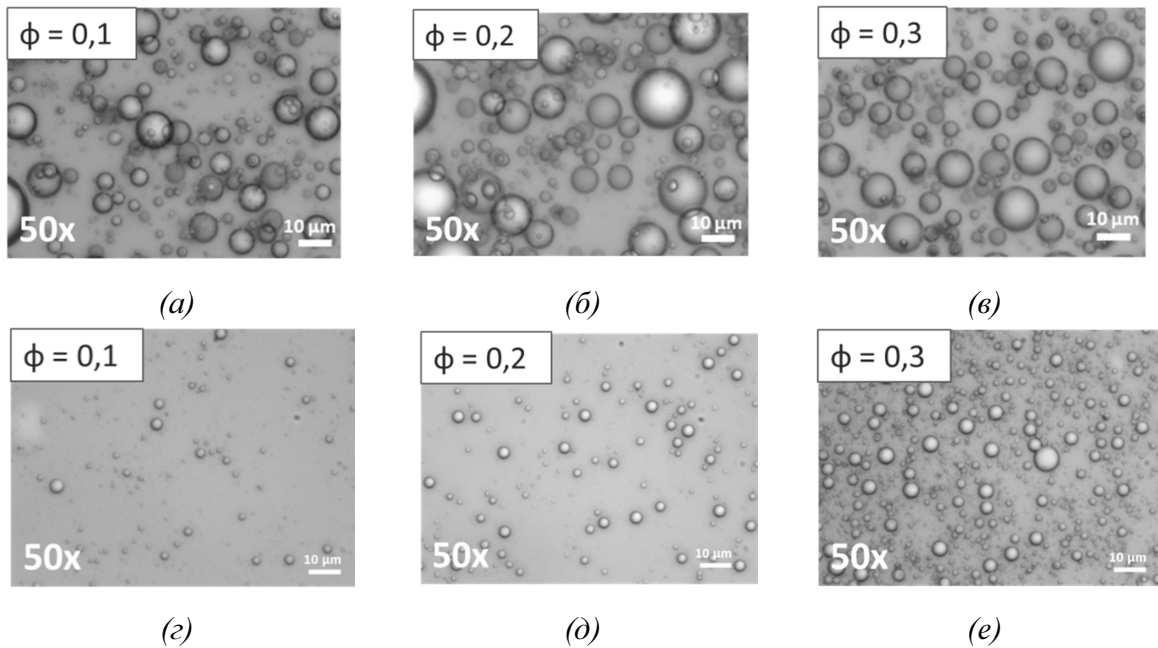


Рисунок 1 – Микрофотографии эмульсий вода-в-нефти, полученных при различных скоростях диспергирования: а, б, в – 2 000 об/мин; г, д, е – 8 000 об/мин. Концентрация эмульсий указана на рисунках

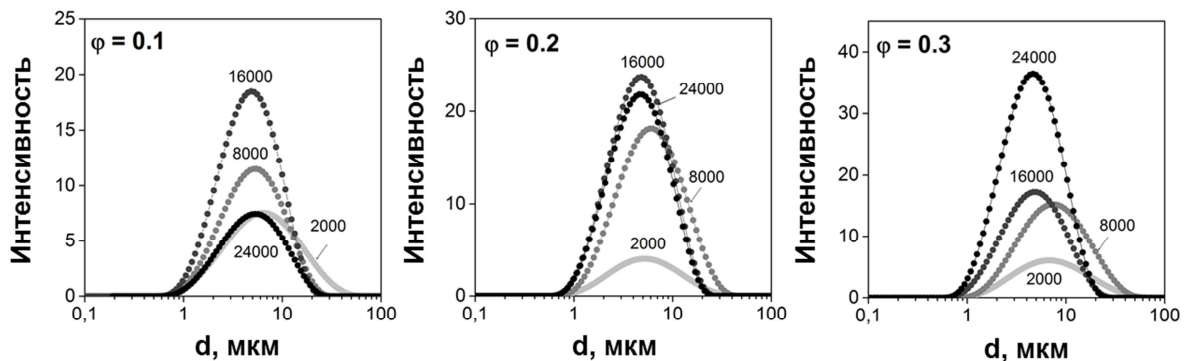


Рисунок 2 – Кривые распределения капель по размерам эмульсий вода-в-нефти, полученных при различных скоростях диспергирования. Концентрация эмульсий и скорости диспергирования (об/мин) указаны на кривых

Размер капель в эмульсиях оказывает существенное влияние на их стабильность и устойчивость к процессам коалесценции и седиментации в течение времени, а также при экстремально низких температурах. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) получены термограммы кристаллизации для образцов эмульсий, полученных при различных скоростях диспергирования (рис. 3). Для оценки стабильности к эмульсий к замерзанию/ оттаиванию осуществляли три последовательных цикла

ДСК в температурном диапазоне от 20 до  $-90$  °С со скоростью сканирования  $5$  °С/мин.

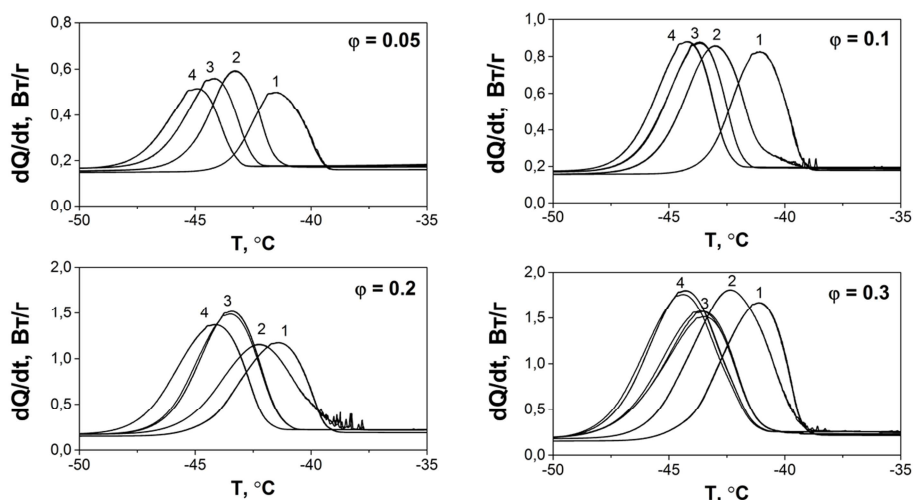


Рисунок 3 – Термограммы эмульсий вода-в-нефти, полученных при различных скоростях диспергирования (об/мин): 1 – 2 000, 2 – 8 000, 3 – 16 000, 4 – 24 000. Концентрация эмульсий указана на кривых

Стоит отметить, что эмульсии оставались стабильными после 3-х циклов замораживания/оттаивания и характеризовались отсутствием коалесценции капель, о чем свидетельствует абсолютно идентичная форма кривых. На рис. 3 отчетливо видно различие между сигналами, максимумы которых соответствуют наиболее вероятной температуре кристаллизации капель. Данные колоколообразные пики соответствуют водным каплям различного размера. Увеличение скорости диспергирования приводит к уменьшению среднего диаметра капель, что, в свою очередь, вызывает снижение температуры кристаллизации на величину порядка  $1$  °С. Существование одного симметричного пика для каждого образца свидетельствует о монодисперсном характере полученных эмульсий.

Таким образом, была установлена корреляция между температурой кристаллизации капель в обратных водонефтяных эмульсиях и их размером. Показано, что полученные эмульсии остаются стабильными после 3-х циклов замораживания/оттаивания. Ожидается, что эмульсии, обладающие большей степенью дисперсности, являются более стабильными. Полученные зависимости могут быть успешно применены при разработке новой технологии транспортировки нефти в Арктических широтах.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант №16-58-20008 "Комплексная транспортировка нефти в условиях Арктики" и проекта NORRUS.*

## **Исследование механизма формирования полиэлектролитных комплексов "ионный полисахарид-желатина"**

**Соколан Н. И., Воронько Н. Г., Деркач С. Р., Кучина Ю. А.** (г. Мурманск, ФГБОУ ВО "Мурманский государственный технический университет", Естественно-технологический институт, кафедра химии)

**Аннотация.** Методами капиллярной вискозиметрии, дисперсии светорассеяния, УФ- и ИК-спектроскопии было исследованы особенности межмолекулярного взаимодействия полипептида желатины с анионными полисахаридами из красных морских водорослей к-каррагинаном, из бурых морских водорослей альгинатом натрия и с катионным полисахаридом из панцирей креветки хитозаном при формировании полиэлектролитных комплексов (ПЭК) полисахарид–желатина в объёме водной фазы.

**Abstract.** The rheological properties of hydrogels based on PEC of gelatin with ionic polysaccharides such as κ-carrageenan, sodium alginate and chitosan have been studied. The interaction of gelatin and polysaccharides accompanied by the stoichiometric polyelectrolyte complexes formation in the aqueous phase has been studied by the methods of capillary viscometry, dispersion of light scattering, UV and FTIR.

**Ключевые слова:** ионный полисахарид, желатина, хитозан, κ-каррагинан, альгинат натрия, полиэлектролитные комплексы, абсорбционная спектроскопия.

**Key words:** ionic polysaccharide, gelatin, κ-carrageenan, sodium alginate, chitosan, polyelectrolyte complexes, absorption spectra.

### **Введение**

В настоящее время в пищевой промышленности, биотехнологии, медицине и фармацевтике наблюдается тенденция к увеличению спроса на новые материалы на основе 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) являются ионные полисахариды такие как катионный полисахарид хитозан, и анионные полисахариды κ-каррагинан и альгинат натрия, которые могут быть своеобразными матрицами для формирования ПЭК [5].

Изучение вопросов формирования ПЭК ионных полисахаридов с полиамфолитами представляет большой научный интерес. Типичным полиамфолитом является желатина – продукт деструкции белка коллагена. В тканях хордовых коллаген несёт структурирующие функции. Коллаген имеет практически неисчерпаемый природный источник (до 60 % белковых веществ в тканях млекопитающих). Отрицательный заряд желатины создаётся остатками глутаминовой *Glu* и аспарагиновой *Asp* кислот [6].

Целью настоящей работы является исследование механизма формирования ПЭК желатины и ионных полисахаридов в водной фазе и изучение межмолекулярного взаимодействия в этих комплексах.

Исследования являются продолжением серии работ [8–13].

### **Экспериментальная часть**

Объектами исследования являлись водные смеси желатины с полисахаридами.

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 турбидиметрическим методами), средневязкостная масса  $\bar{M}_\eta = 96 \text{ kDa}$ .

Были использованы следующие ионные полисахариды:

– катионный полисахарид хитозан из панцирей креветки (*Chitosan from shrimp shells*) производства *Sigma-Aldrich* (Исландия). В образце хитозана степень деацетилирования составляла 86 %,  $\bar{M}_\eta = 260 \text{ kDa}$ .

– анионный полисахарид к-каррагинан из красных морских водорослей  $\bar{M}_\eta = 430 \text{ kDa}$ .

– анионный полисахарид альгинат натрия из бурых морских водорослей.

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  $pI_{\text{жел}}$ ).

Водные смеси анионных полисахаридов и желатины имели рН несколько выше  $pI_{\text{жел}}$  (5,2–5,9).

В работе использовали экспериментальные методы капиллярной вискозиметрии, дисперсии светорассеяний (спектра мутности) ультрафиолетовой (УФ) и Фурье инфракрасной (ИК) абсорбционной спектроскопии.



## Результаты и обсуждение

Области формирования стехиометричных и нестехиометричных ПЭК были определены методом турбидиметрического титрования раствора желатины растворами хитозана, к-каррагинана и альгината натрия (рис. 1). Верхняя граница формирования стехиометричных ПЭК соответствует точке максимума на кривой титрования при массовом соотношении  $Z \approx 0,80$  г полисахарида/ г желатины. Учитывая молекулярные массы биополимеров, это даёт 3–4 молекулы желатины, связанных с одной молекулой хитозана, и 5–6 молекул желатины, связанных с молекулой к-каррагинана в комплексе полисахарид–желатина.

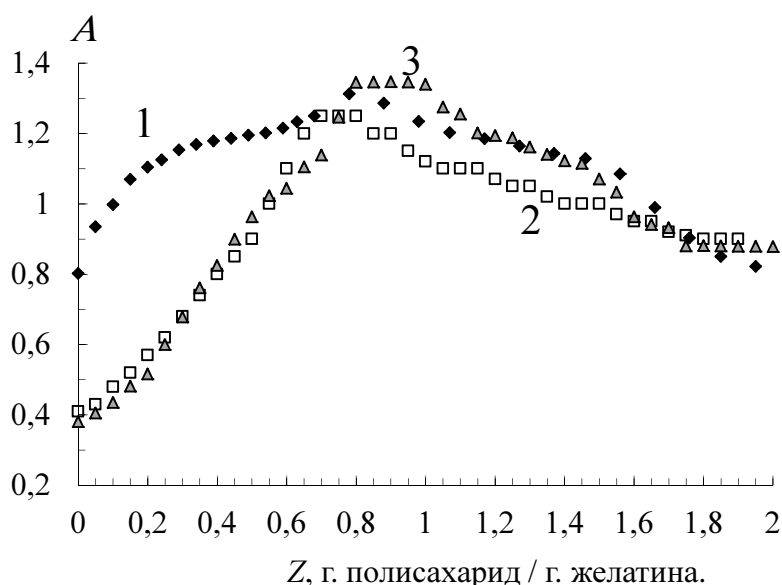


Рисунок 1 – Зависимость оптической плотности  $A$  смесей ионных полисахаридов с желатиной от массового соотношения биополимеров  $Z$  при титровании раствора желатины (1,0%) раствором: (1) - хитозана (2,0%); (2)-к-каррагинана (2,0%); (3) – альгината натрия (2,0%); длина волны 400 нм, толщина кюветы 5 см, 23 °С

Полисахарид рассматривается как лиофилизующий, а желатина – как блокирующий полиэлектролит (соответственно полиэлектролит – хозяин и полиэлектролит – гость).

Дальнейшее увеличение  $Z$  (увеличение содержания полисахаридов) приводит к уменьшению оптической плотности смесей. При этом формируются нестехиометричные комплексы хитозана с желатиной переменного состава.

На рис. 2 изображены УФ-спектры поглощения растворов желатины (1,0 %) с добавлением различных ионных полисахаридов (0,5 %). Для сравнения приведены спектры растворов чистых биополимеров – желатины (1,0 %,

кривые 4 и 5), хитозана, к-каррагинана и альгината натрия (0,5 %, кривые 1–3 соответственно). Можно заметить, что влияние полисахаридов на спектры не является аддитивным. Добавление хитозана и к-каррагинана приводит к батохромному сдвигу максимума  $\lambda_{\max}$  поглощения от 233 до 237 нм, введение альгината натрия – до 241 нм. Наблюдается уширение полосы поглощения. Максимальная оптическая плотность,  $A_{\max}$ , возрастает вместе с введением полисахаридов. Длина волны при максимальной оптической плотности для раствора чистого хитозана (на кривой 1) расположена в области более коротких волн УФ-спектра ( $\lambda_{\max} = 224$  нм), для раствора чистого альгината натрия – 213 нм. В случае хитозана это можно объяснить электростатическими взаимодействиями между карбоксильными группы желатины и аминогруппами хитозана. В случае к-каррагинана и альгината натрия – электростатическими взаимодействиями аминогрупп желатины с сульфогруппами полисахаридов. Кроме того, батохромный сдвиг происходит из-за установления водородных связей между гидроксильными группами желатины и полисахаридов.

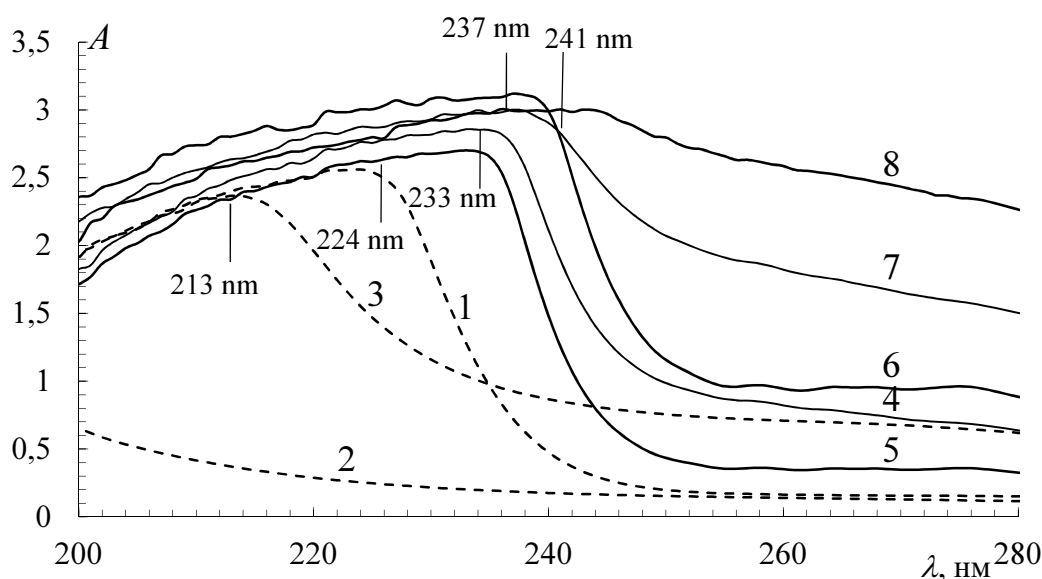


Рисунок 2 – УФ-спектры поглощения водного раствора желатины (4), раствора желатины в 0,1 М уксусной кислоте (5), раствора хитозана (1), к-каррагинана (2), альгината натрия (3), смесей полисахаридов с желатиной (6–8)  $C_{\text{жел}} = 1,0$  %;  $C_{\text{полисахарид}}$ , %: 1,0 (1–3), 0,5 % (6–8)

Определили зависимость  $R_{\text{эф}}$  частиц дисперсной фазы (найден по методу дисперсии светорассеяния) растворе комплексов полисахарид–желатина от концентрации полисахаридов при 30 °С (рис. 3). Установлено, что при увеличении  $C_{\text{кар}}$  от 0 до 1,2 %  $R_{\text{эф}}$  частиц к-каррагинан–желатина возрастает

от 110 до 1 550 нм. Подобная картина наблюдается с растворами комплексов альгинат натрия-желатина –  $R_{эф}$  частиц возрастает от 500 до 1 500 нм при увеличении  $C_{ал.нат}$  от 0 до 1,2 %. При увеличении  $C_{хит}$  от 0 до 0,5 %  $R_{эф}$  частиц хитозан-желатина в сильноокислой среде возрастает не так значительно – от 45 до 260 нм, что объясняется затруднением агрегации одноименно (положительно) заряженных комплексов при рН существенно ниже  $pI_{gel}$  4,7 из-за их сильного взаимного отталкивания.

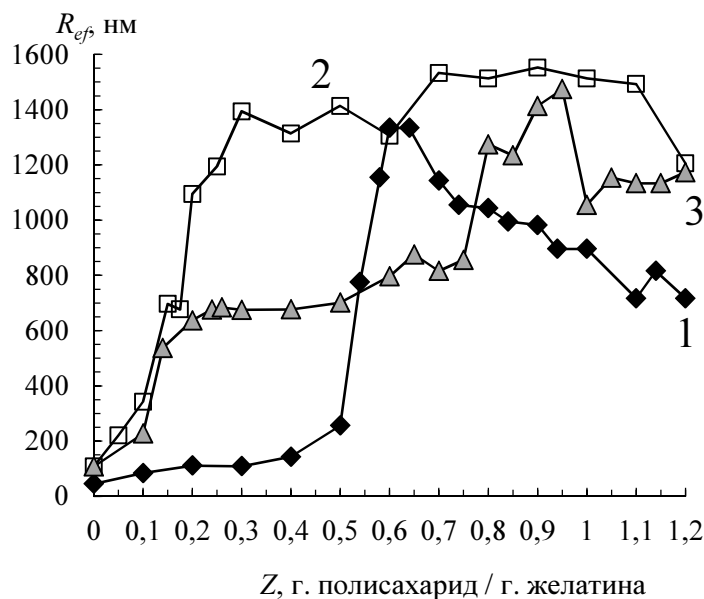


Рисунок 3 – Зависимость эффективного радиуса  $R_{эф}$  частиц в водных смесях желатины с ионными полисахаридами от массового соотношения полимеров ( $Z$ ):

(1) – хитозан; (2) – к-каррагинан; (3) – альгинат натрия

Таким образом, показано, что формирование в растворах комплексов полисахарид-желатина за счёт целого ансамбля межмолекулярных связей (а именно: гидрофобных и электростатических взаимодействий, водородных связей) является причиной модификации коллоидно-химических свойств растворов.

Взаимодействие между макромолекулами желатины и хитозана подтверждается изменениями в Фурье ИК-спектре. На рис. 4 приведены спектры для образцов чистой желатины, а также для смесей хитозана и желатины при различных соотношениях  $Z$  ( $\Gamma_{хит}/\Gamma_{жел.}$ ). Введение хитозана в области формирования стехиометричных ПЭК ( $Z \leq 0,8$ ) вызывает значительный сдвиг полосы Амид А желатины от 3401 до 3 306–3 309  $см^{-1}$  (при этом полоса Амид А хитозана наблюдается при 3 439  $см^{-1}$ ). Сдвиг полосы Амид А как относительно желатины, так и относительно хитозана можно объяснить формирова-

нием водородных связей между молекулами хитозана и желатины, а также – электростатическими взаимодействиями между аминогруппами хитозана и карбоксильными группами *Glu* и *Asp* желатины. Обратный сдвиг полосы Амид А до  $3\,401\text{ см}^{-1}$  при дальнейшем увеличении  $Z$  до 1.5 (т. е. в области формирования нестехиометричных ПЭК) объясняется влиянием групп NH и OH хитозана, не связанных с желатиной (полоса Амид А хитозана при  $3\,439\text{ см}^{-1}$ ).

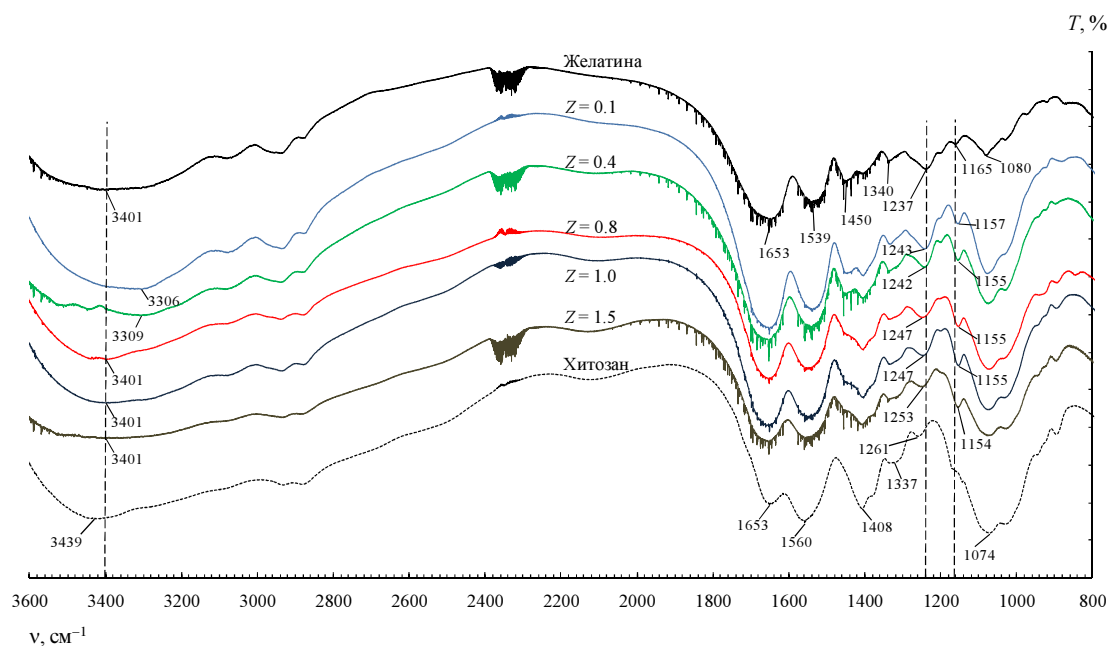


Рисунок 4 – ИК-спектры для образцов чистой желатины ( $Z = 0$ ) и смесей хитозана с желатиной с различным массовым соотношением  $Z$

Введение хитозана также приводит к сдвигу полосы валентных колебаний карбоксильных групп желатины с  $1\,665\text{ см}^{-1}$  до  $1\,154\text{ см}^{-1}$ . Это может быть связано с электростатическими взаимодействиями между аминогруппами хитозана и карбоксильными группами желатины.

Положительный сдвиг полосы Амид III желатины при введении хитозана с  $1\,237$  до  $1\,253\text{ см}^{-1}$  можно (согласно литературным данным) объяснить уменьшением межмолекулярных взаимодействий между  $\alpha$ -цепями желатины внутри коллагеноподобной тройной спирали, другими словами – увеличением соотношения между желатиной в конформации статистического клубка и коллагеноподобной структурой.

### Выводы

Исследование механизма взаимодействия ионных полисахаридов с желатиной при постоянной концентрации желатины (1.0%) в интервале кон-

центраций полисахарида от 0 до 1,2 % при рН ниже и выше  $pI_{\text{жел}}$  показало, что в данных условиях в водной среде формируются стехиометричные (ПЭК) полисахарид–желатина до значения массового соотношения полимеров  $Z = 0,7–0,9$  г. полисах / г. жел. Было обнаружено, что введение полисахаридов в водные дисперсии желатины приводит к росту размера частиц дисперсной фазы.

С помощью УФ- и ИК-спектроскопии было подтверждено, что ПЭК ионный полисахарид–желатина образуются благодаря электростатическим взаимодействиям, а также благодаря водородным связям между макромолекулами биополимеров.

*Работа была выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект № 16-16-00076).*

#### **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. 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.
7. 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.

8. Derkach, S. R. The Rheological Properties of Gelatin Gels Containing  $\kappa$ -Carrageenan / S. R. Derkach, N. G. Voron'ko, A. A. Maklakova, and Yu. V. Kondratyuk // *Colloid Journal*. – 2014. – V. 76, № 2. – P. 146–152.

9. Derkach, S. Stability and the rheological properties of concentrated emulsions containing gelatin– $\kappa$ -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.

10. Derkach, S. R. The rheology of gelatin hydrogels modified by  $\kappa$ -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.

11. 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.

12. 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.

13. Derkach, S.R. The rheology of hydrogels based on chitosan–gelatin (bio)polyelectrolyte complexes / Derkach, S.R., Voron'ko, N. G., Sokolan, N. I. // *Journal of Dispersion Science and Technology* – 2017 – V. 38. – P. 1427–1434.

## Молекулярные комплексы тритерпеновых гликозидов с кофеином

Яковишин Л. А.<sup>1</sup>, Гришковец В. И.<sup>2</sup>, Корж Е. Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>(г. Севастополь, ФГАОУ ВО "Севастопольский государственный университет", кафедра химии, e-mail: chemsevntu@rambler.ru)

<sup>2</sup>(г. Симферополь, Таврическая академия ФГАОУ ВО "Крымский федеральный университет им. В. И. Вернадского", кафедра общей и физической химии)

**Аннотация.** Получены молекулярные комплексы тритерпеновых гликозидов  $\alpha$ -хедерина (3-*O*- $\alpha$ -L-рамнопиранозил-(1 $\rightarrow$ 2)-*O*- $\alpha$ -L-арабинопиранозида хедерагенина) и глицирама (моноаммонийной соли глицирризиновой кислоты (3-*O*- $\beta$ -D-глюкуронопиранозил-(1 $\rightarrow$ 2)-*O*- $\beta$ -D-глюкуронопиранозида глицирретиновой кислоты) с кофеином. Комплексообразование исследовано методом ИК-Фурье- и УФ-спектроскопии.

**Abstract.** Molecular complexes of triterpene glycosides  $\alpha$ -hederin (hederagenin 3-*O*- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-*O*- $\alpha$ -L-arabinopyranoside) and glycyram (monoammonium salt of glycyrrhizic acid (18 $\beta$ -glycyrrhetic acid 3-*O*- $\beta$ -D-glucuronopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-*O*- $\beta$ -D-glucuronopyranoside) with caffeine have been prepared. The complexation has been investigated by FT-IR and UV spectroscopy.

**Ключевые слова.** тритерпеновые гликозиды, кофеин, супрамолекулярный комплекс.

**Key words.** triterpene glycosides, caffeine, supramolecular complex.

Снижение терапевтических доз, улучшение растворимости, повышение биодоступности, снижение побочных эффектов и расширение спектра биологической активности лекарственных веществ может быть достигнуто за счет комплексообразования с тритерпеновыми гликозидами [1; 2]. В качестве молекулярных носителей различных фармаконов предложены глицирризиновая кислота (преобладающий тритерпеновый гликозид солодки голой *Glycyrrhiza glabra* L.), ее моноаммонийная соль (глицирам, GC) и гликозиды плюща  $\alpha$ -хедерин (гликозид **1**) и хедерасопонин C (рисунок 1) [1–3].

Нами получены молекулярные комплексы GC и гликозида **1** с кофеином (Caf). Caf является одним из самых значимых алкалоидов. Он содержится в зернах кофе, орехах кола, какао-бобах и листьях чая [4]. Caf стимулирует центральную нервную систему, ослабляет действие снотворных и наркотических препаратов, обладает мочегонным свойством и усиливает сердечную деятельность [5]. Ранее было изучено взаимодействие Caf с углеводсодержащими метаболитами [6; 7].

Комплексообразование с Caf исследовано методами ИК- и УФ-спектроскопии. Состав комплексов определен методом изомолярных серий (методом Остромысленского–Жоба).

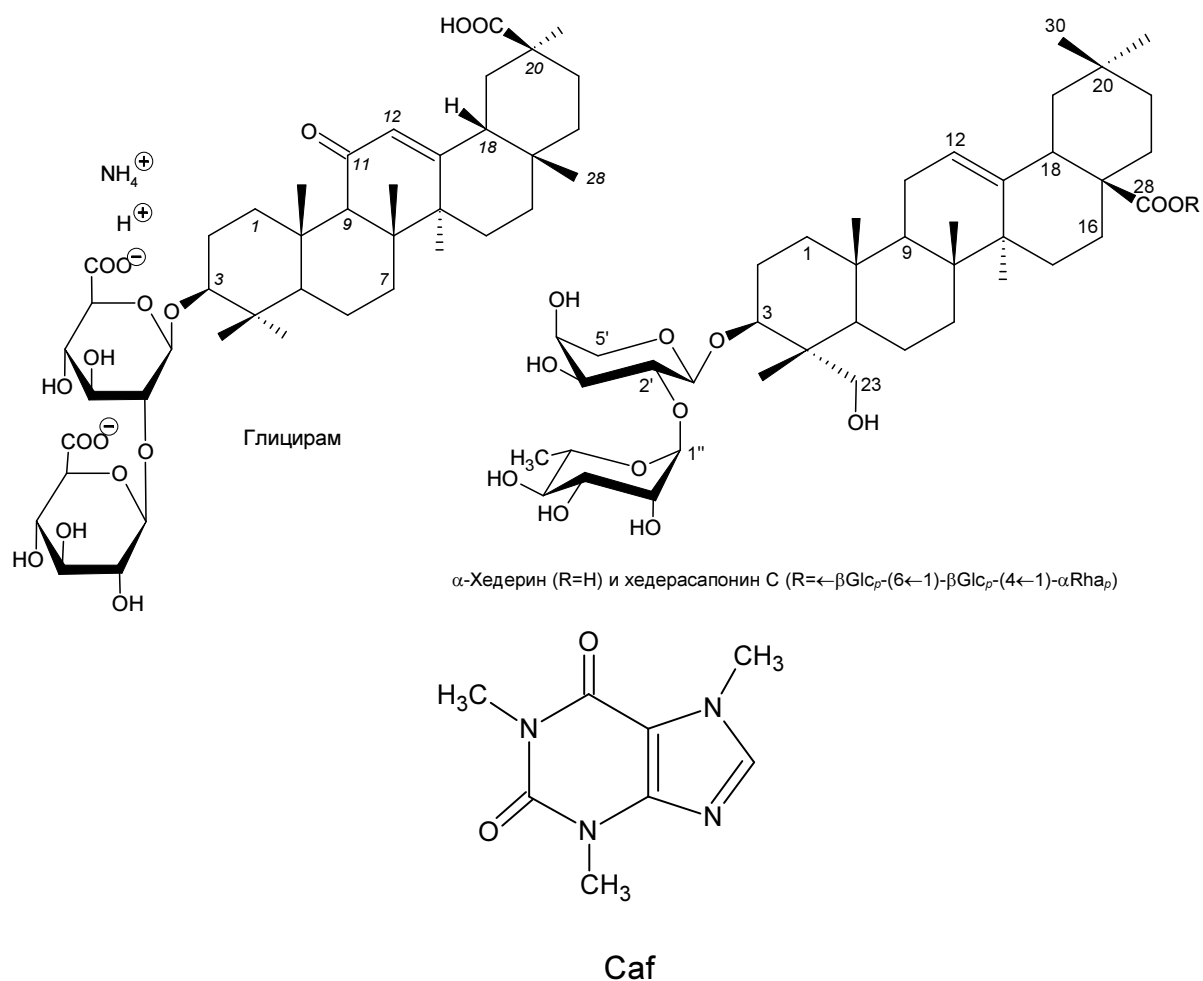


Рисунок 1 – Строение глицирама, гликозидов плющей и кофеина

Для комплекса гликозида плюща **1** максимум изомолярной кривой находится в области молярного отношения  $\approx 2,3$  (рис. 2). Для комплекса Caf с GC получено молярное отношение  $\approx 1,0$  (рис. 3). Это указывает на состав комплексов гликозид–Caf как 2 : 1 (рис. 4) и 1 : 1, соответственно. Аналогичное соотношение было получено для некоторых комплексов "гость–хозяин", образованных глицирризиновой кислотой [2]. Для комплекса Caf и GC по методу Бабко А. К. [8] рассчитали константу устойчивости. Она равна  $5,34 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$ .

Наличие межмолекулярных взаимодействий в комплексах подтверждали методом ИК-спектроскопии. Установлено, что образуются водородные связи между группами C=O пиримидинового и атомом азота имидазольного колец Caf и OH-группами моносахаридных остатков **1**, а GC связывается с Caf



водородными связями при участии гидроксильных и карбоксильных групп. При образовании комплексов имеют место и гидрофобные контакты.

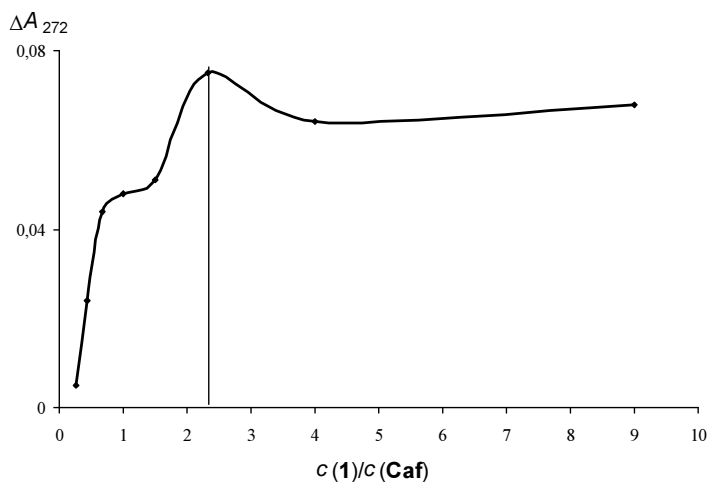


Рисунок 2. – Зависимость изменения оптической плотности  $\Delta A$  от соотношения компонентов изомолярной серии при  $\lambda = 272$  нм,  $c(\text{Caf}) = 10^{-4}$  М,  $c(1) = 10^{-4}$  М

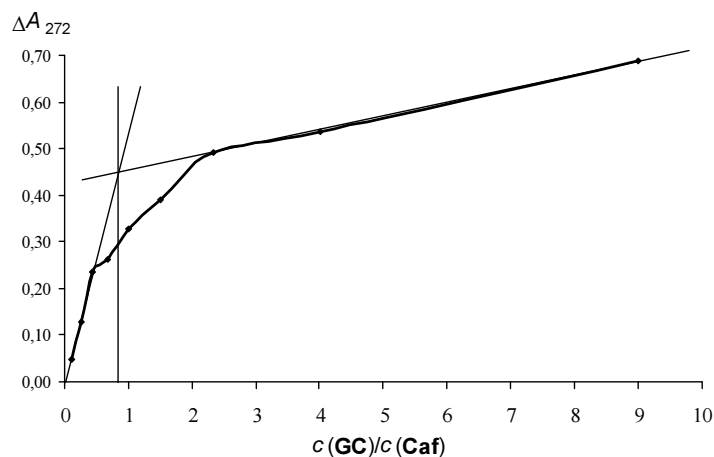


Рисунок 3 – Зависимость изменения оптической плотности  $\Delta A$  от соотношения компонентов изомолярной серии при  $\lambda = 272$  нм,  $c(\text{Caf}) = 10^{-4}$  М,  $c(\text{GC}) = 10^{-4}$  М, pH 7,2

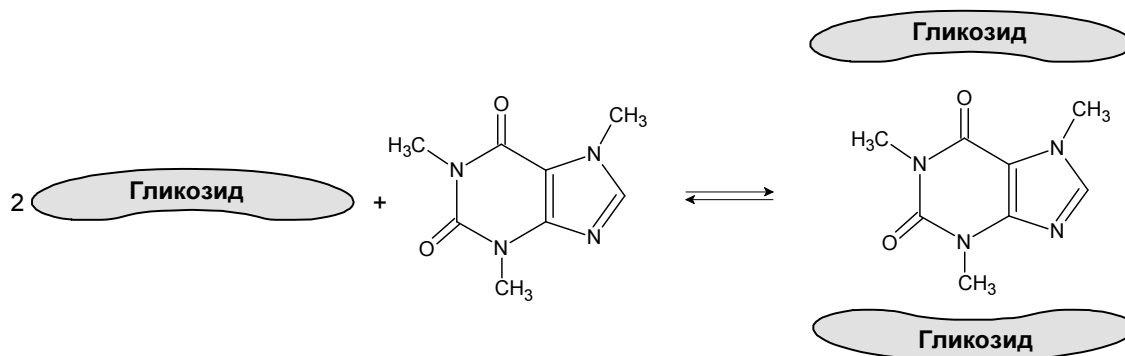


Рисунок 4 – Схема образования комплекса гликозида **1** с Caf

### Библиографический список

1. Толстикова Т. Г., Толстиков А. Г., Толстиков Г. А. На пути к низкодозным лекарствам // Вестн. РАН. – 2007. – Т. 77, № 10. – С. 867–874.
2. Tolstikova T. G., Khvostov M. V., Bryzgalov A. O. The complexes of drugs with carbohydrate-containing plant metabolites as pharmacologically promising agents // Mini Rev. Med. Chem. – 2009. – Vol. 9, № 11. – P. 1317–1328.
3. Yakovishin L. A., Grishkovets V. I., Schroeder G., Borisenko N. I. Molecular complexation of ivy saponins with some drugs and biologically active substances. In: Functionalized molecules – synthesis, properties and application; ed. V. I. Rybachenko. – Donetsk: Schidnyj wydawnyczyj dim, 2010. – Chapter 4. – P. 85–103.
4. Ashihara H., Sano H., Crozier A. Caffeine and related purine alkaloids: Biosynthesis, catabolism, function and genetic engineering // Phytochemistry. – 2008. – Vol. 69, № 4. – P. 841–856.
5. Машковский М. Д. Лекарственные средства : в 2 т. – Харьков : Торсинг, 1997. – Т. 1. – 560 с.
6. Mejri M., BenSouissi A., Aroulmoji V., Rogé B. Hydration and self-association of caffeine molecules in aqueous solution: comparative effects of sucrose and  $\beta$ -cyclodextrin // Spectrochim. Acta A. – 2009. – Vol. 73, № 1. – P. 6–10.
7. Терехова И. В., Лапшев П. В., Куликов О. В. Термодинамика комплексообразования  $\alpha$ -циклодекстрина с основаниями нуклеиновых кислот и их производными // Коорд. химия. – 2003. – Т. 29, № 1. – С. 78–80.
8. Бабко А. К. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах. – К. : Изд-во АН УССР, 1955. – 328 с.

*Научное издание*

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

МАТЕРИАЛЫ МЕЖДУНАРОДНОЙ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ

(Мурманск, 7 апреля 2017 г.)

Часть 2

Ответственный за выпуск *П. П. Кравец*

Компьютерная верстка *Г. М. Плишко*

Налоговая льгота – Издания соответствуют коду 58.11.1 ОКПД 2 ОК 034-2014  
(КПЕС 2008)

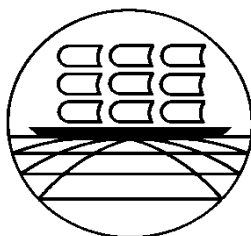
---

Издательство МГТУ. 183010, Мурманск, Спортивная, 13.

Сдано в набор 23.10.2017. Подписано в печать 22.11.2017. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Бум. типографская. Усл. печ. л. 11,05. Уч.-изд. л. 8,81. Заказ 254. Тираж 100 экз.



**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
"МУРМАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ"**



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

МАТЕРИАЛЫ МЕЖДУНАРОДНОЙ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ

(Мурманск, 7 апреля 2017 г.)

Часть 2

Мурманск  
Издательство МГТУ  
2017

16+