

МИНИСТЕРСТВО РЫБНОГО ХОЗЯЙСТВА РСФСР
 МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
 ОБРАЗОВАНИЯ РСФСР
 СИБИРСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
 ИНСТИТУТ РЫБНОГО ХОЗЯЙСТВА
 ТЮМЕНСКИЙ ИНДУСТРИАЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ

Для служебного
 пользования

ПРИМЕНЕНИЕ АНТИОКИСЛИТЕЛЕЙ И ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ
 ПРИ ЗАМОРАЖИВАНИИ И ХРАНЕНИИ МОРОЖЕНОЙ РЫБЫ
 В УСЛОВИЯХ СИБИРИ
 (промежуточный отчет)

Проректор по научной
 работе ТИИ, к.т.н.

В. Копылов

Директор СибНИИРХа,
 к.б.н.

А. Петкевич

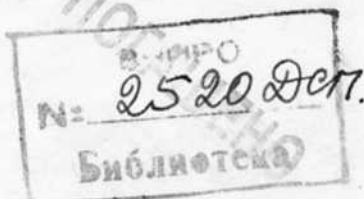
Руководитель темы,
 к.х.н.

Ушн - В. Ушкалова

Руководитель темы

К. Алтуфьева

Исполнители: инженер Дроздова С.Н., ст. научные сотрудники
 О.М. Соколова, А.В. Рощектаева, К.Е. Бернгард, мл. науч-
 ный сотрудник Г.К. Винокурова.



Тюмень, 1969

СО Д Е Р Ж А Н И Е

	стр.
Аннотация	1
Введение	2
7. <u>Теоретическая часть</u>	5-25 [?]
Порча рыбьего жира	5
Механизм образования продуктов окисления	7
Окисление рыбьих жиров	11
Тесты, применяемые для оценки окислительной порчи жира, входящего в состав тканей рыбы	15
Корреляция органолептики жира с данными его физико-химического анализа	21
Антиокислители для мороженой рыбы	24
Корреляция порчи рыбы с физико-химическими показателями рыбьего жира, выделенного из нее	
<u>Экспериментальная часть</u>	26-79
1. Исследование влияния различных способов предварительной обработки на сохранность мороженой рыбы	27
2. Органолептические показатели и сопоставление органолептических и химических показателей	62
Изучение кинетики окисления жира	64
Влияние растворов пропилиса на окисление жира	72
Влияние температуры на окисление рыбьего жира	74
Выводы	80
Литература	81
<i>Протокол дегустационной комиссии</i>	85

А Н Н О Т А Ц И Я

Разработан способ сохранения качества рыбы (пеляди), позволяющий увеличить сроки ее хранения в мороженом виде; показана возможность применения растворов прополиса в качестве антиокислителя. Свежевыловленная пелядь, выдержанная в течение 11-16 часов в спиртовом водном растворах прополиса концентрации 0,01-0,02% к весу рыбы, замораживалась, глазировалась и хранилась при температуре минус 11-14⁰С в течение 11 месяцев. Дегустационной комиссией, пелядь, обработанная таким способом, отнесена после 8-ми месяцев хранения, к первому сорту, в то время как рыба хранившаяся в аналогичных условиях без дополнительной обработки признана нестандартной.

Показана возможность применения некоторых физико-химических показателей жира для оценки качества мороженой рыбы; установлена корреляция между этими показателями и данными органолептического анализа.

Проведены некоторые исследования методического и теоретического характера по окислению рыбьего жира *in vitro* и проникновению антиокислителей в тело рыбы.

В В Е Д Е Н И Е

Для увеличения сроков хранения различных жиросодержащих пищевых продуктов в нашей стране и за рубежом применяются различные антиокислители и синергисты.

В Советском Союзе разрешены в качестве ингибиторов порчи? растительных и животных жиров только два синтетических вещества: бутилгидрокситолуол (БОТ) и бутилгидроксанизол (БОА), а также различные природные антиокислители: токоферол, содержащийся в злаках, различные пряности (шалфей, розмарин, перец). За рубежом ассортимент синтетических антиокислителей несколько шире, но токсичность многих рекомендуемых промышленности антиокислителей недостаточно изучена. В качестве синергистов применяется аскорбиновая и лимонная кислоты и некоторые другие вещества [1,2]. Применение этих антиокислителей и синергистов более или менее подробно изучено для жиров животного и растительного происхождения, мучных изделий, содержащих жиры, кормовой муки. Использование этих антиокислителей для стабилизации рыбных продуктов показывает, что антиокислители пригодные для стабилизации растительных и животных жиров, оказываются мало эффективными для рыбьего жира [3,4,5].

Увеличение сохранности мороженой рыбы с помощью антиокислителей изучено совершенно недостаточно [6-12].

Промышленность не располагает ни одним способом, позволяющим увеличить сроки хранения мороженой рыбы с помощью антиокислителей.

Практическая нерастворимость БОТ и БОА в воде является существенным препятствием при использовании их в качестве стабили-

лизаторов мороженой рыбы. Кроме того, наши работы и работы ряда авторов [13] показали, что рыба обработанная БОА и БОТ приобретает в процессе хранения посторонний медикаментозный запах, по наличию которого рыба переводится в непригодную.

Известные природные антиокислители пока не нашли применения для стабилизации мороженой рыбы. Проблема же увеличения сохранности мороженой рыбы, несмотря на достижения холодильной техники, остается весьма актуальной, т.к. ежегодно значительные количества мороженой рыбы длительного хранения переводятся в пониженные сорта и даже нестандартную из-за наличия в ней продуктов окислительной порчи жира.

На основании вышеизложенного нам представляется наиболее перспективным решением проблемы увеличения сохранности мороженой рыбы использованием известных природных антиокислителей, а также поиски новых природных антиокислителей. Нами начаты исследования в указанном направлении, в результате которых показана возможность применения прополиса в качестве стабилизатора порчи ^{жира} мороженой рыбы.

Прополис, будучи нанесен в самых незначительных количествах (0,01-0,02% к весу) на поверхность рыбы, удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к стабилизаторам пищевых продуктов:

- а) эффективно задерживает развитие окислительных процессов в жире, входящем в состав мышечных тканей мороженой рыбы;
- б) хорошо растворяется в продукте и не придает ему постороннего порочащего запаха, вкуса и цвета. Рыба, обработанная растворами прополиса, в течение всего срока хранения (11 месяцев) сохраняет запах и вкус свежей рыбы;

К. В. Вазюк

в) не проявляет вредного воздействия на организм человека. Он — не только не токсичен, но также обезвреживающе действует на токсины; обладает высокими бактерицидными свойствами, особенно в отношении гнилостных бактерий; широко применяется в медицине и ветеринарии в качестве антисептика.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Порча рыбьего жира

? Общепринято, что порча мороженой рыбы прежде всего связана с порчей жира, входящего в состав ее тканей.

В то время, как жир свежей рыбы имеет специфический, свойственный каждому виду рыб вкус и запах, то жир, выделенный из мороженой рыбы длительного хранения приобретает неприятный вкус и запах, в результате чего рыба становится непригодной для употребления в пищу.

В литературе различают несколько [3, 14] имеющих наибольшее распространение и относительно легко различаемых, видов пищевой порчи жира, входящего в состав ткани рыбы:

- ? а) кислотная,
- б) окислительная,
- ? в) осаливание и другие.

Каждый из этих видов порчи, характеризуется накоплением определенной группы веществ.

Кислотная порча сопровождается накоплением свободных жирных кислот. Накопление кислот в жирах, в основном, обусловлено гидролизом. Гидролиз может происходить под действием воды и катализаторов. Ускоряется гидролиз может присутствием веществ основного и кислотного характера. Энзимы и ферменты, присутствующие в рыбе, активно катализируют выделение свободных жирных кислот. Однако, накопление в жире свободных жирных кислот далеко не всегда сопровождается сильным изменением вкуса и запаха жира.

Причиной собственно порчи жира является обычно окисление жира молекулярным кислородом. Окисление сопровождается накоплением различных продуктов, которые сообщают жиру неприятный за-

пах и прогорклый вкус. Единых причин порчи запаха и вкуса не существует. Для каждого жира имеется свой набор веществ, характеризующих его порчу.

В некоторых видах жиров изучены продукты окисления, которые обычно выделяются перегонкой водяным паром. Так, в составе прогоркшего оливкового масла нашли альдегиды: муравьиный, уксусный, гексиловый, гептиловый, нониловый, эпигидринальдегид [14].

В других случаях, в прогоркшем жире могут преобладать кетоны; например, найден кетон при прогоркании кокосового масла и аналогичных ему масел, которые характеризуются небольшим содержанием ненасыщенных жирных кислот и большим содержанием насыщенных жирных кислот состава $C_6 - C_{10}$. Из прогоркшего кукурузного масла выделены 14 соединений, из которых идентифицированы н-ундеканаль и н-ундеценаль [2].

В процессе окисления часто повышается кислотность жира и коэффициент омыления. Обнаруживают монокарбоновые кислоты: масляную, каприловую и др., а также дикарбоновые кислоты: азелаиновую, себациновую, пробковую. *гов. в слоб. х. м*
(в каких случаях?)

какая? *ты куда это идешь?* Для окисления жиров особенно характерно наличие в них перекисных веществ. Однако, наличие кислот и перекисей не всегда сообщает жиру прогорклый вкус и запах. Описаны случаи, когда в жирах кислотные числа были великими в то время как они не были прогорклыми. Перекиси тоже не являются однозначными указателем прогорклости. *?* Общепринято, что прогорклый вкус обуславливают альдегиды или кетоны. *?*

Рыбий жир исследован во всех отношениях меньше, чем животные и растительные жиры. Имеющиеся данные говорят о том [3], что

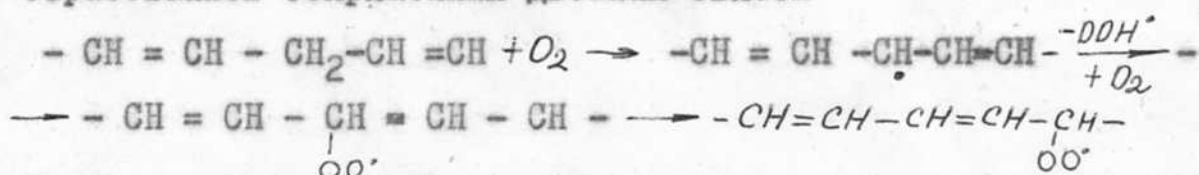
в рыбьем жире тоже содержатся альдегиды. Так в ^{масле} масле сардин обнаружены: кротоновый, 2-пентеналь, 2-гексеналь, гексеналь, n-бутаналь и другие.

? Δ Относительно неприятного запаха известно меньше. Некоторые авторы считают [15,16,17], что запах вызван присутствием альдегидов: гептанола, 2-пентанола, пропионового альдегида и 2,4-декадианола. Другие считают, что запах вызывается разложением фосфатидов [18,19]. Возможно, что запах обусловлен азотсодержащими веществами. Известно, что "рыбный вкус" [20] вызывается азотсодержащими веществами, вступающими в соединения с высоконенасыщенными кислотами в процессе окисления. Н.М.Эмануэль [1] считает, что появление рыбного вкуса зависит от наличия в жире меди, а скорость его появления зависит от концентрации меди.

Механизм образования продуктов окисления

В основе современных представлений о механизме окисления жиров лежит радикальноцепной механизм окисления предельных углеводородов, предложенный Бахом и Энгеером и развитый Н.Н.Семновым и его школой [21,22,23]. Эти представления относительно к жирам, дополняются работами Фармера [24,25,26] по изучению окисления этиленовых углеводородов. Механизм зарождения цепей и разветвлений за счет распада гидроперекисей применительно к радикалам непредельных углеводородов достаточно полно изложен в предыдущем отчете [27]. Показано, что гидроперекисные радикалы образуются атакой метиленовой группы, расположенной между двойными связями. При этом число двойных связей в молекуле не

уменьшается, а гидроперекисный радикал может изомеризоваться с образованием сопряженных двойных связей



Некоторые авторы указывают, что процесс окисления может даже сопровождаться увеличением числа двойных связей [14].

В этом разделе нам следует отметить, что вышеназванный механизм применим к определенным условиям, так как повышение температуры окисления может способствовать атаке кислородом любых С-Н групп в молекулах, может меняться механизм и под действием катализаторов.

Механизм образования вторичных продуктов в большинстве случаев гипотетичен. Схемы образования вторичных продуктов предлагаются на основе изучения окисления эфиров линолевой или линоленовой кислот [1, 14]. В качестве вторичных продуктов могут образовываться альдегиды, кетоны, спирты, эпоксины, оксикислоты, кетокислоты, кислоты и другие.

Очевидно одно, что исходным веществом для образования вторичных продуктов должны быть: гидроперекиси или перекисные радикалы.

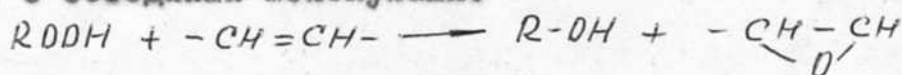
Рядом авторов показано, что единственным первичным продуктом окисления являются перекиси [28].

Несколько схем образования вторичных продуктов приводим ниже. Эпоксины могут образовываться при взаимодействии гидроперекисных групп с двойными связями:

1) внутри молекулы

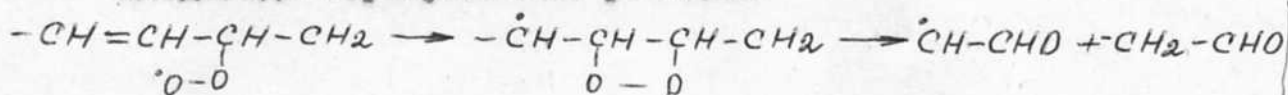


2) с соседними молекулами:



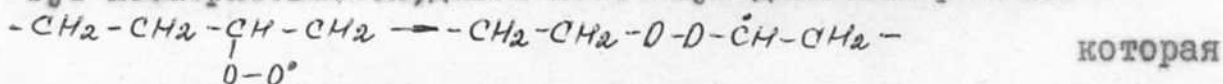
Возможен и ряд других механизмов образования эпоксисоединений.

Альдегиды образуются по реакции:



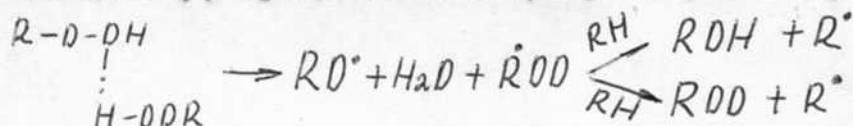
При этом получают два альдегида меньшего молекулярного веса. Таким образом можно объяснить образование низших альдегидов при окислении радикалов ненасыщенных кислот.

Свободные перекисные радикалы при подходящих условиях могут изомеризоваться, давая нестойкую диалкилперекись.



разлагается по схеме $-CH_2-CH_2\overset{\cdot}{O} + -CH_2-CHO$

Распад гидроперекисей может происходить и по бимолекулярному механизму, предполагающему предварительную их ассоциацию

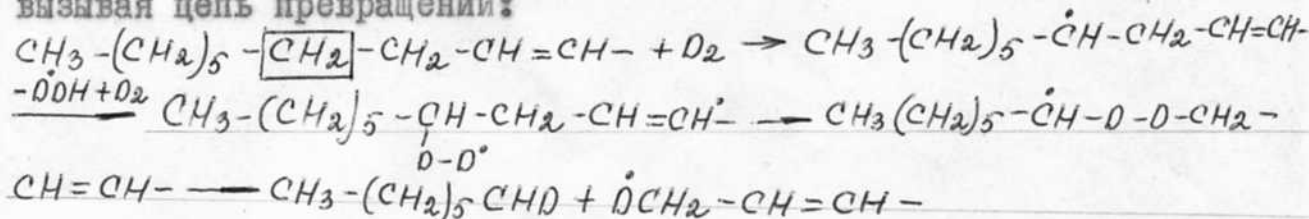


Этими реакциями объясняется деструкция радикалов ненасыщенных кислот с образованием низкомолекулярных альдегидов и первичного спирта.

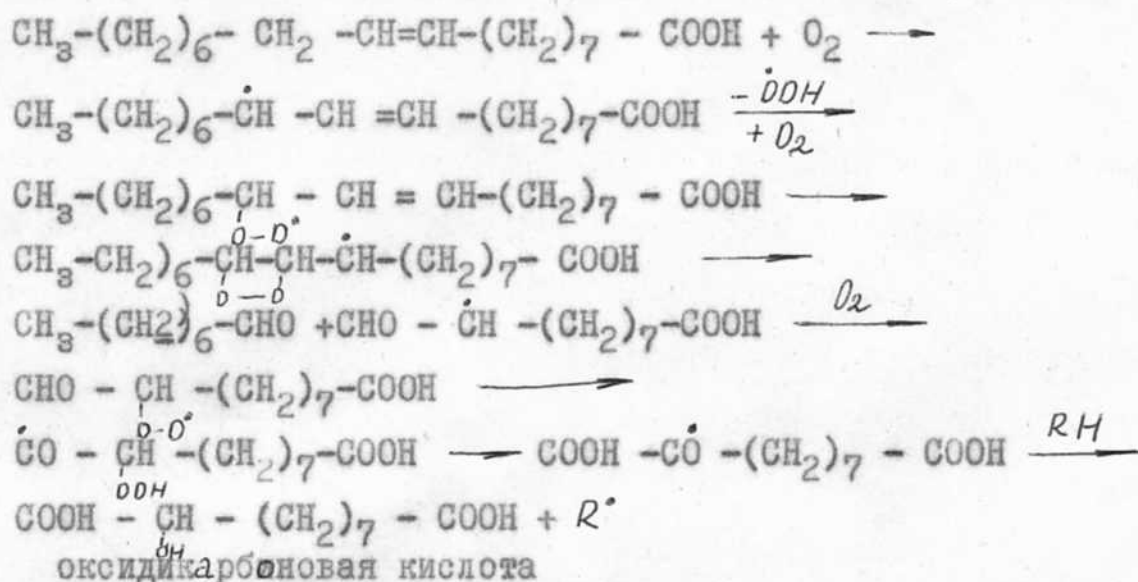
Образование гептилового альдегида при окислении радикалов олеиновой кислоты объясняется следующей схемой [14]:

кислород частично реагирует и с двенадцатой метиленовой группой,

вызывая цепь превращений:

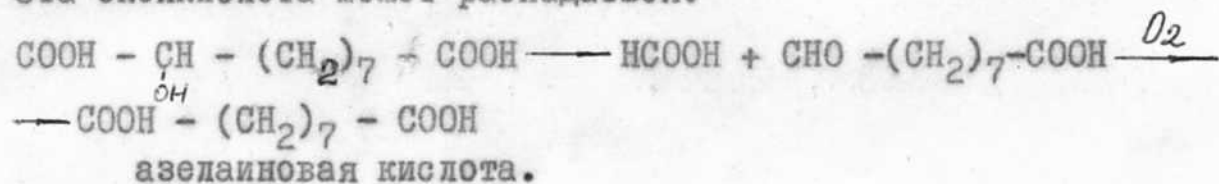


Взаимодействие кислорода с водородом одиннадцатой метиленовой группы радикала олеиновой кислоты приведет к образованию октилового альдегида, а дальнейшее превращение других одновременно получающихся продуктов может привести к образованию муравьиной и азелаиновой кислот согласно схеме

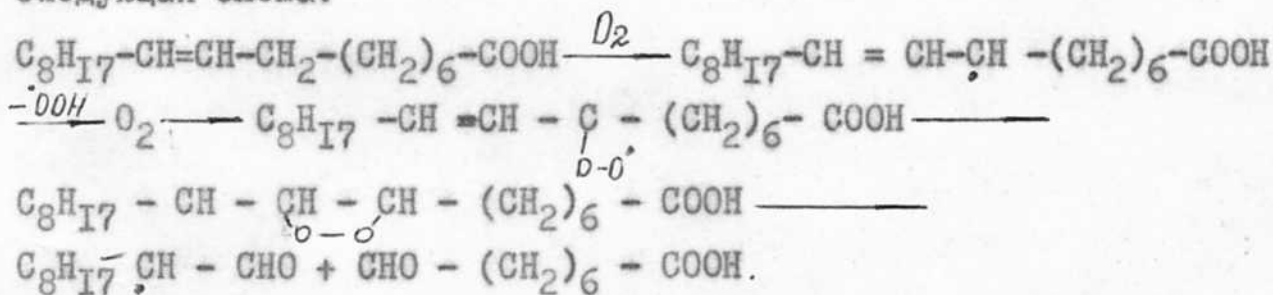


оксидикарбоновая кислота

Эта оксикислота может распадаться:

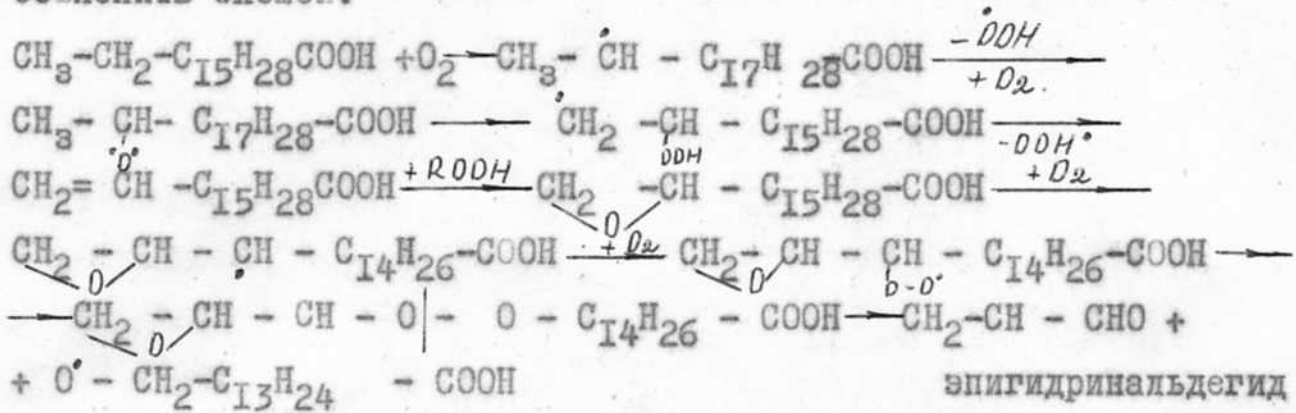


Для объяснения образования нонилового альдегида служит следующая схема:

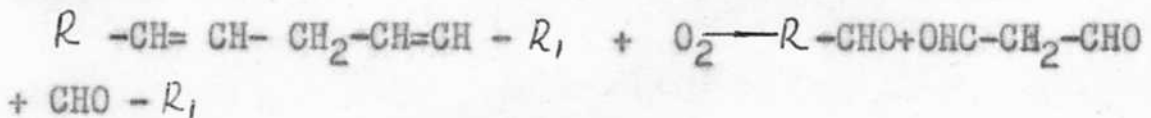


Ненасыщенные кислоты с C_7 , C_8 , C_9 образуются окислением соответствующих альдегидов. Более низкомолекулярные кислоты масляная, уксусная образуются при атаке кислородом 15 и 17 метиленовых групп с последующей изомеризацией и дальнейшим превра-

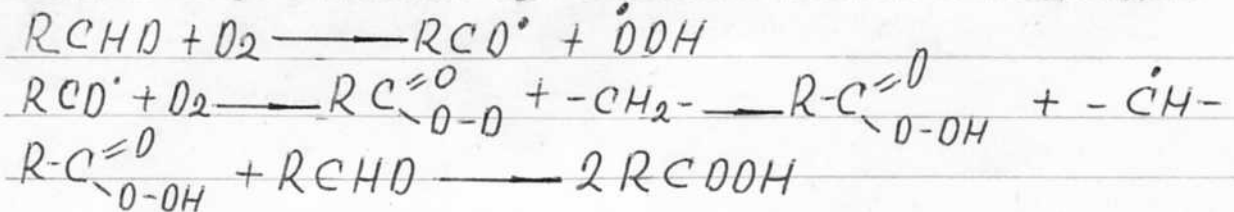
щением получающихся перекисных радикалов. Образование эпигидри-
нальдегида при окислении радикалов олеиновой кислоты можно
объяснить схемой:



Малоновый альдегид появляется при окислении полиненасыщенных
жирных кислот с изолированными двойными связями в результате
разрыва углеводородной цепи по месту двойной связи:



Кислоты могут возникать при окислении кетонов и альдегидов.



Окисление рыбьих жиров

Нет оснований отрицать, что основные теории, описывающие
цепное окисление ненасыщенных жиров на основе наблюдения окисле-
ния эфиров олеиновой и линолевой кислот, могут быть применены к
рыбьим жирам. Тем не менее следует учитывать особенности химичес-
кого строения и свойств рыбьих жиров.

Как известно [3], в состав триглицеридов рыбьих жиров
входят наряду с ^{олеиновой и} линолевой, также высоконенасыщенные кислоты,
содержащие 3, 4, 5 и 6 двойных связей. Состав жира каждого вида рыб
свой, который может меняться с сезоном и кормом рыб, при этом

изменения могут быть существенными.

В литературе имеются весьма ограниченные сведения относительно состава рыбьего жира. Нам удалось найти данные относительно состава кислот триглицеридов жиров рыб Атлантики [3], определенного методом газо-жидкостной хроматографии.

Анализ этих данных показывает, что в рыбьем жире содержатся насыщенные жирные кислоты, мононенасыщенные и полиненасыщенные.

Насыщенные кислоты имеют цепь от C_{12} (лауриновая) до C_{24} (дигноцериновая), также можно найти следы кислот от C_8 до C_{10} .

Углеродная цепь мононенасыщенных кислот содержит C_{14} (9-тетрадеценная кислота) до C_{22} (4,7,10,13,16,19 докозангексаеновая). Найдено небольшое количество C_{10} и C_{12} моноеновых кислот. Нет ацетиленовых кислот. Жирные кислоты с четным числом атомов углерода составляют 97% всех жирных кислот. (см. таблицу 1)

Показано, что в рыбьем жире есть кислоты с нечетным числом атомов углерода (выделены из печени).

Относительно распределения жирных кислот известно следующее: Фосфолипиды содержат больше полиненасыщенных кислот, чем триглицериды, Ткани мышц и внутренних органов содержат различное количество фосфолипидов. Показано также, что полиненасыщенные кислоты содержатся в β -положении триглицеридов и фосфолипидов [29,30,31].

Интересен биогенезис уникальных кислот рыбьего жира. Показано с помощью меченных атомов, что полиеновые кислоты с C_{20} и C_{22} образуются из линолевой и линоленовой кислот. Линолевая кислота пищи превращается в кислоты состава $C_{20:5}$ и $C_{22:6}$. Географическое размещение рыбоугодий, сезон влияют на свойства жирных кислот рыбьего жира. Модное число колеблется от 146 до 168 при анализе в период от мая до ноября [3,32,33].

Таблица I

Состав жирных кислот жира мышц морских и пресноводных рыб [3], (стр.12)

Состав кислот	I4:0	I5:0	I6:0	I6:I	I7:0	I8:0	I8:I	I8:2
Процентное содержание	0,4-9,7	0,1-11,2	9,6-33,4	1,1-17,6	0,3-5,5	2,0-15,6	4,6-33,6	0,2-9,1
Состав кислот	I8:3	I8:4	20:I	20:4	20:5	22:I	22;5	22:6
Процентное содержание	0,3-17,2	0,1-5,9	1,0-21,5	0,6-3,6	2,4-22,0	0,5-19,9	0,3-13,7	1,3-38,8

Из таблицы видно, что в рыбьих жирах много кислот состава 16:1, 18:1, 18:3, 20:1, 20:5, 22:1, 22:6, а сумма индивидуальных кислот в жирах различных рыб очень сильно колеблется. Содержание олеиновой кислоты, которая является главной составляющей моноеновых кислот колеблется от 5 до 38% общего числа жирных кислот. Кислота состава $C_{22}:6$ содержится в пределах 1,3–38,8%.

Содержание жирных кислот может меняться у различных видов рыб, а также у отдельных экземпляров внутри вида. Различие это наблюдается и по частям тела рыбы.

Ассортимент кислот, определенный *Stansby M. E.* не исчерпан, а ограничен наличием синтетических кислот. Точный состав кислот жира рыб, обитающих в водоемах Советского Союза неизвестен. Определено только для многих видов рыб общее содержание полиеновых кислот по УФ-спектрам, методом, основанным на изомеризации под действием КОН двойных связей в сопряженные и измерении оптической плотности в *max* полос [32, 34].

И. В. Кизеветтером [35] отмечено, что для жиров пресноводных рыб типично повышенное содержание нальмитиновой кислоты, а среди непредельных преобладают кислоты олеиново-линолевого ряда. Для жиров же морских рыб характерно повышенное содержание непредельных высокомолекулярных жирных кислот C_{20} и C_{22} . Установлено что чем севернее район обитания данного вида рыбы, тем больше степень ненасыщенности жирных кислот.

В связи с высоким содержанием полиненасыщенных жирных кислот рыбы жиры должны, во-первых, значительно быстрее подвергаться окислительной порче, чем все другие жиры [35]. Известно что при $100^{\circ}C$ скорость поглощения кислорода метилстеаритом, метилолеатом, метиллинолеатом и метиллиноленоеатом определяется

следующим соотношением I:II;II4:I79, для более ненасыщенных, каковыми являются рыбы жиры следует ожидать еще большего увеличения скорости; ^{окисленной} во-вторых, ранние стадии окисления, о которых известно очень мало, для рыбьего жира важнее, чем для других жиров. Дело в том, что высоконенасыщенные гидроперекиси должны быть весьма нестойкими и, без сомнения, распадаются на вторичные продукты даже при очень низких концентрациях.

Следы металлов, свет, тепло будут более энергично способствовать порче рыбьего жира. Следовательно, даже на ранних стадиях окисления в рыбьих жирах должны присутствовать вторичные продукты.

Тесты, применяемые для оценки окислительной порчи жира; входящего в состав тканей рыбы

В этом разделе мы укажем методы оценки окислительной порчи жира и рассмотрим вопрос о способности каждого из этих методов и всех вместе оценить качество жира.

Органолептическая оценка рыбьего жира возможна только на стадиях, когда появляются явные запах и вкус порчи. Причем, для объективной оценки необходимо часто мнение нескольких человек. Важнее бывает установить начальные стадии порчи. С этой целью используют ряд тестов [3, 36, 37] оценки качества рыбьего жира, которые ранее использовались для оценки качества жиров растительного и животного происхождения.

Мы указываем только аналитический смысл тестов, не приводя методик.

Перекисное число показывает суммарное содержание перекисного кислорода, определяется обычно йодометрическим методом. В окислив-

шихся жирах всегда присутствуют перекиси, с течением времени они увеличиваются и не удается наблюдать снижения перекисного числа даже для сильно окислившихся жиров. Тем не менее перекисное число не может быть единственным показателем порчи жира. Известны случаи, когда органолептически испортившийся жир имеет небольшое перекисное число, в то же время почти всегда довольно большие перекисные числа (0,05-0,08) наблюдаются у органолептически свежего жира. Однако, рост перекисного числа служит надежным указателем на процесс порчи жира и чем больше перекисные числа, тем жир менее устойчив к порче.

Число Крейса, определяется по интенсивности окраски, образуемой окислившимся жиром с флороглюцином. Считают, что под действием флороглюцина дает красное окрашивание с эпигидринальдегидом. Метод дает полуколичественные результаты и применим для слабо окислившегося жира.

Тиобарбитуровое число, в основе ^{метода} лежит образование красного вещества при нагревании окисленного жира с 2-тиобарбитуровой кислотой. Предполагают, что реакция происходит за счет взаимодействия с малоновым альдегидом [38].

Результаты проб с тиобарбитуровой кислотой по некоторым данным [39], совпадают с органолептической, так как при окислительной порче жира появление горького вкуса и неприятного запаха сопровождается накоплением малонового альдегида. Сам малоновый альдегид не имеет специфического запаха, но он образуется вместе с гептиловым и нониловым альдегидами, ответственными за ухудшение органолептических свойств жиров. Результаты выражают в мг малонового альдегида на 1 кг жира.

Альдегидное число определяется по интенсивности поглощения при $350 \text{ m}\mu$ соединения, полученного при взаимодействии ацетата бензидина с альдегидами, образующимися при окислении жира. Содержание альдегидов выражают в мг-процентах коричневого альдегида.

Эпоксидный кислород. Содержание эпоксидного кислорода определяют по взаимодействию эпоксисоединений с HCl или HBr , непосредственно или методом обратного титрования щелочью или AgNO_3 . Результаты завышаются в присутствии α, β -ненасыщенных карбонильных соединений.

Содержание летучих соединений. Интересным представляется метод определения летучих с водяным паром веществ, преимущественно карбонильных, по УФ-спектрам в области $272 \text{ m}\mu$. К сожалению, этот метод пока не стандартизирован и применение его для оценки степени окисления в связи с этим затруднено.

Определение окисления жиров по УФ-спектрам. Окисление приводит к появлению [40] в УФ-спектрах новых полос поглощения у $220\text{--}300 \text{ m}\mu$. Чаще всего 2-х полос у $232 \text{ m}\mu$ и $270\text{--}275 \text{ m}\mu$. Полоса у $232 \text{ m}\mu$ всегда является более интенсивной, чем полоса у $275 \text{ m}\mu$ (рис. 1).

Полосу $232 \text{ m}\mu$ следует отнести к поглощению моногидроперекисей с сопряженной системой связей, ее интенсивность бывает пропорциональна количеству поглощенного кислорода.

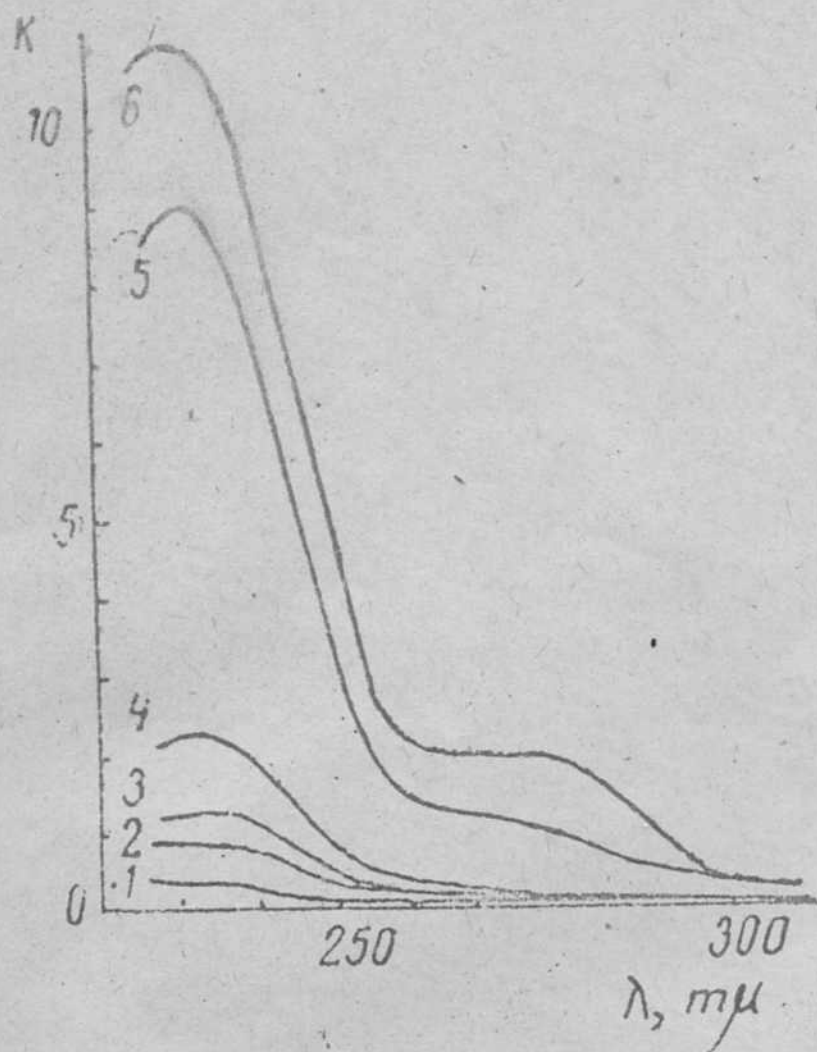


рис. 1. Спектры поглощения
подсолнечного (3, 4, 5) и
льняного (1, 2, 6) масел ис-
ходных, окисленных в течение
7 и 23 ч при $t=100-110^{\circ}\text{C}$
[1.26]

Полосу у $270-275 \text{ m}\mu$ приписывают поглощению ненасыщенных карбонильных соединений. Основанием является то, что она в отличие от полосы поглощения с тремя сопряженными двойными связями не имеет структуры. Спектры окисленных жиров до и после термического разложения показывают, что интенсивность полосы у $232 \text{ m}\mu$ падает, а у $270-272 \text{ m}\mu$ - возрастает. В ИК-спектрах таких продуктов наблюдается изменение контура полосы у 1745 см^{-1} [41], соответствующей поглощению карбонильной группы.

В определенном интервале имеется линейная зависимость между α при $232 \text{ m}\mu$ и величиной перекисных чисел для подсолнечного и льняного масел. Поэтому зависимость α_{232} от времени окисления может служить такой же характеристикой процесса окисления, как перекисные числа, более того, из кривой зависимости $\frac{K_{232}}{K_{272}}$ можно установить момент, когда скорость образования вторичных продуктов окисления становится заметной.

Применение этого метода для оценки порчи рыбьего жира нам представляется заманчивым. Однако, следует заметить, что полосы у 232 и 272 определенно обусловлены не только поглощением гидроперекисей и карбонильных соединений, но и сопряженными диенами и триенами, соответственно. Подтверждением этого служат спектры начальных стадий гидрирования льняного и подсолнечного масел, которые имеют спектр (рис. 2) с max полос у 232 и $272 \text{ m}\mu$ [41-7]. Между тем известно, что начало гидрирования сопровождается изомеризацией непредельных ради-

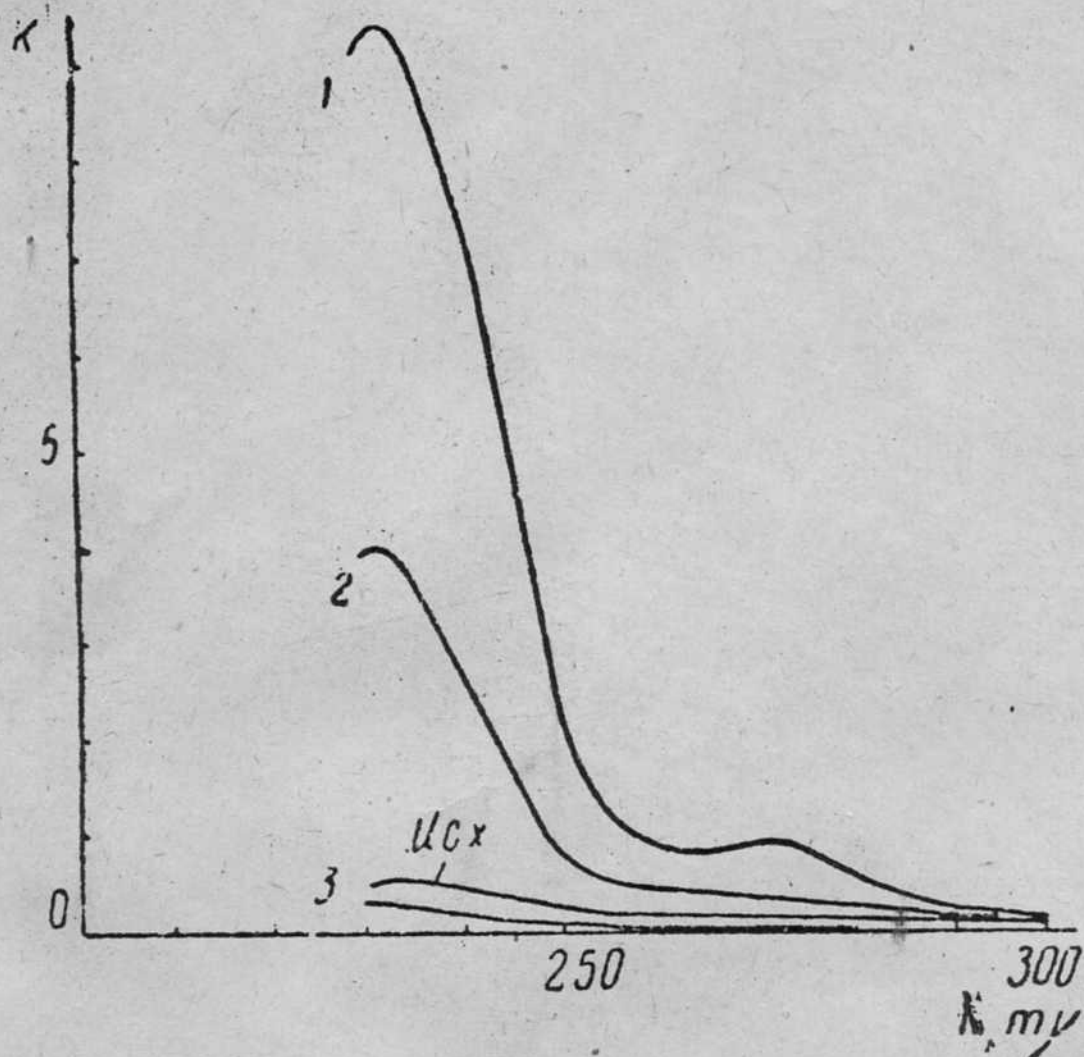


РИС. 2. Ультрафиолетовые спектры поглощения подсолнечного масла исходного и гидрированного в течение:

1 — 15 мин; 2 — 45 мин; 3 — 80 мин
(данные ВНИИЖа)

22,5 x 17

калов с образованием сопряженной системы связи.

Некоторые авторы используют для оценки степени окисления рыбьего жира или жира морских животных определение иодного числа и количества полиненасыщенных кислот по УФ-спектрам после их изомеризации щелочным раствором этиленгликоля в сопряженные [32].

Кислотное число [42], определяемое титрованием спиртовым или водным раствором КОН, может указывать не столько на продукты окисления, сколько на гидролиз глицеридов. Кислоты между тем могут катализировать окисление, а следовательно важно знать их количество в жире.

Корреляция органолептики жира с данными его физико-химического анализа

Проблема отыскания связи между органолептическими данными жиров и химическими показателями является весьма сложной. До настоящего времени не прекращаются попытки найти такую универсальную химическую характеристику на основании которой можно

было бы объективно судить об органолептической порче жиров. Одни авторы предлагают в качестве универсальной характеристики перекисные числа, другие — содержание оксиранового (эпоксидного) кислорода; третьи — тиобарбитуровое число; четвертые — альдегидные числа, определяемые бензидиновым методом. Опыты показывают [29] что в одних случаях действительно обнаруживается корреляция между изменениями органолептических свойств жира и некоторыми химическими показателями (перекиси или эпоксисоединения альдегиды), но в других случаях она полностью отсутствует.

Действительно, замена органолептических показателей химическими, возможна только в том случае, когда будут определяться химически количества именно тех веществ, которые обуславливают неприятный запах и вкус. А поскольку природа их неодинакова для различных жиров, то представляется принципиально невозможной замена органолептических показателей какой-то универсальной химической характеристикой.

Поэтому для оценки окислительной порчи жира необходимо пользоваться несколькими физико-химическими показателями, вместе с органолептическими показателями.

Для жиров одного происхождения можно ограничиться, видимо, рассмотрением одного, двух химических показателей вместе с органолептическими.

Для данного вида жира, хранящегося в определенных условиях, принципиально возможна корреляция между физико-химическими показателями и органолептикой. На наш взгляд, наибольшего эффекта для рыбьего жира следует ожидать от использования перекисных чисел совместно с альдегидными числами.

Много преимуществ содержит метод определения окислительной

порчи по УФ-спектрам. Возможно, после предварительных его корреляций с двумя другими методами, можно ограничиться одним этим методом. Однако, необходима статистическая обработка большого числа экспериментальных данных, связь может быть постоянной лишь для средних значений.

Корреляция порчи рыбы с физико-химическими показателями рыбьего жира, выделенного из нее ✓

Проблема корреляции порчи рыбы с физико-химическими показателями жира, выделенного из нее является более сложной и совершенно неизученной. Исторически сложилось так, что процессы окислительной порчи животных жиров и растительных масел были изучены гораздо лучше. Найдены более или менее эффективные пути оценки качества жиров и масел [3, 37]. Эти ^{результаты} перенесены на рыбий жир. Однако, можно утверждать, что: во-первых, порча рыбы будет обуславливаться не только порчей жира, но и порчей белков и сопутствующих белкам и жирам веществ, можно допустить, что эти вещества будут окисляться легче, чем рыбий жир; во-вторых, большие изменения с жиром могут происходить при извлечении его из тканей рыбы, могут быть выделены не все липиды и продукты окисления.

При установлении порчи рыбы по физико-химическим показателям порчи жира к выделению жира должны предъявляться ряд условий, обеспечивающих полное извлечение липидов и продуктов их окисления.

Частичное решение проблемы корреляции между порчей жира и порчей рыбы может быть достигнуто проведением для каждой серии физико-химических анализов дегустации и статистической обработкой большого числа экспериментальных данных.

Антиокислители для мороженой рыбы

В нашем предыдущем отчете [27] приводились основные сведения о применении антиокислителей для сохранения различных видов рыбной продукции. Некоторые дополнительные сведения о стабилизации рыбных жиров и рыбных продуктов [13, 43, 44, 45], убеждают в том, что антиокислители для рыбных жиров и рыбных продуктов

- 1) должны быть специфичными для каждого вида рыбы;
- 2) общепринятые антиокислители БОА, БОТ и другие часто оказываются неэффективными.

Olcott H.S. [46] показал, что БОТ, БОА, ПГ слабо эффективны для жира акул, что *н-буА* (нордигидрогуаяретовая кислота) и 6-этокси 2,24-триметил 1,2 дигидрохинолин (EMQ) более сильные антиокислители.

В то время как *Otani S.* [47] нашел БОА эффективным для жира сардин, *Olcott H.S.* и *Slansby M.E.* [48] также показали, что α -токоферол разрушает действие EMQ в количестве 0,3%.

Olcott H.S. и *Van der Veen* [49] наблюдали, что различные фосфолипиды включая синтетические формы лецитина и цефалина, будучи неэффективными антиокислителями, обладают сильным синергическим свойством в присутствии

Переплетчик Р.Р. и Кордубан Т.А. [13] обнаружили, что БОА, БОТ, тиоксан, ПГ мало эффективны при стабилизации жира печени трески. Высокий синергический эффект [3] показали первичные и третичные амины. Они более эффективны при 50-60°C и менее эффективны при пониженных температурах. Замещенные гидроксиламины имеют антиокислительные свойства и рекомендуются в качестве нового типа антиокислителей, хотя их токсичность детально

не исследована. Применение различных антиокислителей для торможения процессов окисления жира в тканях мороженой рыбы исследовано очень мало [6-12] и продолжает оставаться проблемой.

В Советском Союзе в качестве антиокислителей для пищевых жиров разрешено применять только два синтетических вещества - БОА и БОТ [1,2]. Как известно оба эти жирорастворимые антиокислители почти нерастворимы в воде. Попытки нанести их на свежую или мороженую рыбу безуспешны, в обоих случаях образуются хлопья неравномерно оседающие на рыбу, которые в процессе хранения придают ей посторонний медикаментозный запах [27,13].

Применение в качестве антиокислителей для мороженой рыбы ПГ, тиоксана и других, используемых за рубежом антиоксидантов, требует тщательного изучения их токсичности.

По нашему мнению перспективным для мороженой рыбы является исследование антиокислительной эффективности природных растворимых в воде антиокислителей, известных в литературе [1,2,50] а также поиски новых природных антиоксидантов,

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве ингибитора порчи жира входящего в состав тканей мороженой рыбы нами выбрано природное вещество прополис (ПА) применяемый в медицине в качестве антисептика. Прополис обладает высокими бактерицидными свойствами, особенно в отношении гнилостных бактерий. Его бактерицидные свойства сохраняются даже при нагревании.

Прополис растворим в спирте (60-70%), эфире, хуже в воде. Установлено бактерицидное действие водного экстракта прополиса в отношении более 100 штампов культур микроорганизмов. Он губительно действует на возбудителей туберкулеза, дифтерии.

Прополис-не токсичен. Изучалось действие различных препаратов ПА на организм животных; на кроликах изучалась острая и хроническая токсичность водного раствора 1:2 и 20% спиртового экстракта [54, 55]. Опыты показали, что введение ПА не приводит к изменениям морфологического состава крови, количества гемоглобина, времени свертывания крови и другое.

Прополис широко применим в медицине и ветеринарии в виде мазей, экстрактов, масел, эмульсий.

Будучи нетоксичным, прополис обезвреживающе действует на токсины. Он действует как биостимулятор, снимает усталость, повышает трудоспособность.

Это далеко неполное перечисление лечебных свойств прополиса, позволяет считать допустимым, с точки зрения токсичности, его использование в качестве добавки при хранении мороженой рыбы.

Исследования по применению нами этого вещества в качестве антиокислителя велись в следующих направлениях:

I. Изучалось влияние предварительной обработки рыбы водным и спиртовым растворами ПА на качество мороженой рыбы при хранении;

II. Сравнивалась эффективность этих и других способов обработки на сохранность мороженой рыбы по данным физико-химического анализа рыбьего жира выделенного из тканей рыбы.

III. Изучалась возможность корреляции физико-химических показателей порчи рыбьего жира, выделенного из тканей хранящейся рыбы с органолептическими показателями рыбы.

IV. Проводились некоторые исследования по окислению жира пеляди с добавками прополиса и без них.

Исследование влияния различных способов
предварительной обработки на сохранность
мороженой рыбы

Главной задачей работ в указанном направлении было: показать возможность применения прополиса (ПА) для увеличения сроков хранения мороженой рыбы. С этой целью была сделана закладка восьми партий пеляди на длительное (годовое) хранение при температуре минус 11-14°C:

I. Контроль - мороженая рыба.

II. Контроль - мороженая рыба, глазированная водой.

III. Рыба, обработанная спиртовым раствором ПА концентрацией 0,015% (100 мм спиртового раствора ПА на 70 литров воды).

IV. Рыба, обработанная ПА, аналогично третьей партии, но дополнительно глазированная водой.

V. Рыба, убранный в двойные пакеты из полиэтилен-целлофана с вакуумированием и последующим замораживанием.

VI. Рыба, опрыскивалась спиртовым раствором ПА в количестве 0,04% к весу рыбы.

УП. Рыба, обработанная водным раствором ПА концентрацией 0,02%.

УШ. Рыба, обработанная смесью (1:1) бутилгидрокситолуола и бутилгидроксианизола 0,01% к весу рыбы с добавкой в качестве синергиста лимонной кислоты 0,5% к весу рыбы.

Детали отбора проб и закладки опытных партий даны в предыдущем отчете. Здесь мы уточним концентрации ПА. Для обработки рыбы нами были использованы растворы ПА в этиловом спирте и в воде. Спиртовой раствор готовился следующим образом. Навеска ПА измельчалась, заливалась спиртом из расчета 1:3 по весу и настаивалась в течение 6 дней при частом встряхивании. По истечении 6 дней раствор фильтровали через бумажный фильтр. Остаток на фильтре промывали несколько раз спиртом до тех пор, пока фильтрат не ^{становился} стал бесцветным. Остаток на фильтре после просушки имел пылевидную структуру с примесью частиц более крупной величины, и составлял 56,4% от веса взятой навески. Сам раствор был прозрачен и имел желтый цвет.

Концентрацию раствора определяли методом выпаривания раствора при температуре не выше 60°C (по сухому остатку). По подсчетам полученный раствор имел концентрацию - 14,2%.

Для обработки III и IV партий рыбы в количестве 70 кг было взято 100 мл спиртового раствора указанной концентрации, который был растворен в 70 литрах воды, что составило 0,015% ПА к весу рыбы.

Шестая партия рыбы обрабатывалась также спиртовым раствором ПА. В этом случае на 40 кг рыбы было израсходовано 210 мл раствора той же концентрации - 14,2%, что соответствует 0,04% ПА к весу рыбы.

Водный раствор ПА готовился несколько иначе. Измельченную

навеску ПА заливали дистиллированной водой в отношении 1:1 по весу и кипятили на водяной бане с обратным холодильником в течение 2 часов. Раствор фильтровали сначала через один слой марли, затем через бумажный фильтр. Раствор был очень мутным, а остаток на фильтре был большим и имел вид сплошной плотной корки.

Концентрация раствора определялась также методом выпаривания и составила 6%. Этим раствором обрабатывалась УП партия опытной рыбы весом в 40 кг. Израсходовано 145 мл водного раствора, что составляет 0,020% ПА к весу рыбы.

После закладки партий каждый месяц определяли качество рыбы.

Порча рыбы оценивалась по химическим показателям жира и органолептическим показателям рыбы.

В качестве химических показателей были использованы следующие: перекисное число в % иода, карбонильное число в мг % ? коричневого альдегида, кислотное число в мл КОН на 1 г жира, содержание эпоксидного (оксиранового) кислорода - в процентах, иодное число в г иода к 100 г жира, содержание полиненасыщенных кислот, летучих соединений.

Перекисное иодное, кислотное числа эпоксидный кислород, определялись по обычным стандартизированным методикам [36, 37, 42]. Карбонильное число первые три месяца определяли по методу с применением ^{HO}фуксинсернистой кислоты и вынуждены были отказаться ^{от этой методики} ввиду отсутствия достаточно чистых реактивов и сложности получения бесцветного раствора фуксинсернистой кислоты. Остальные определения карбонильного числа проводились с использованием ацетата бензидина [36, 7].

Содержание полиненасыщенных соединений определялось по

оптической плотности полос в области 230-374 $m\mu$ после их изо-[?]меризации гликолевым раствором КОН, молекул с сопряженными связями [37, 36, 42].

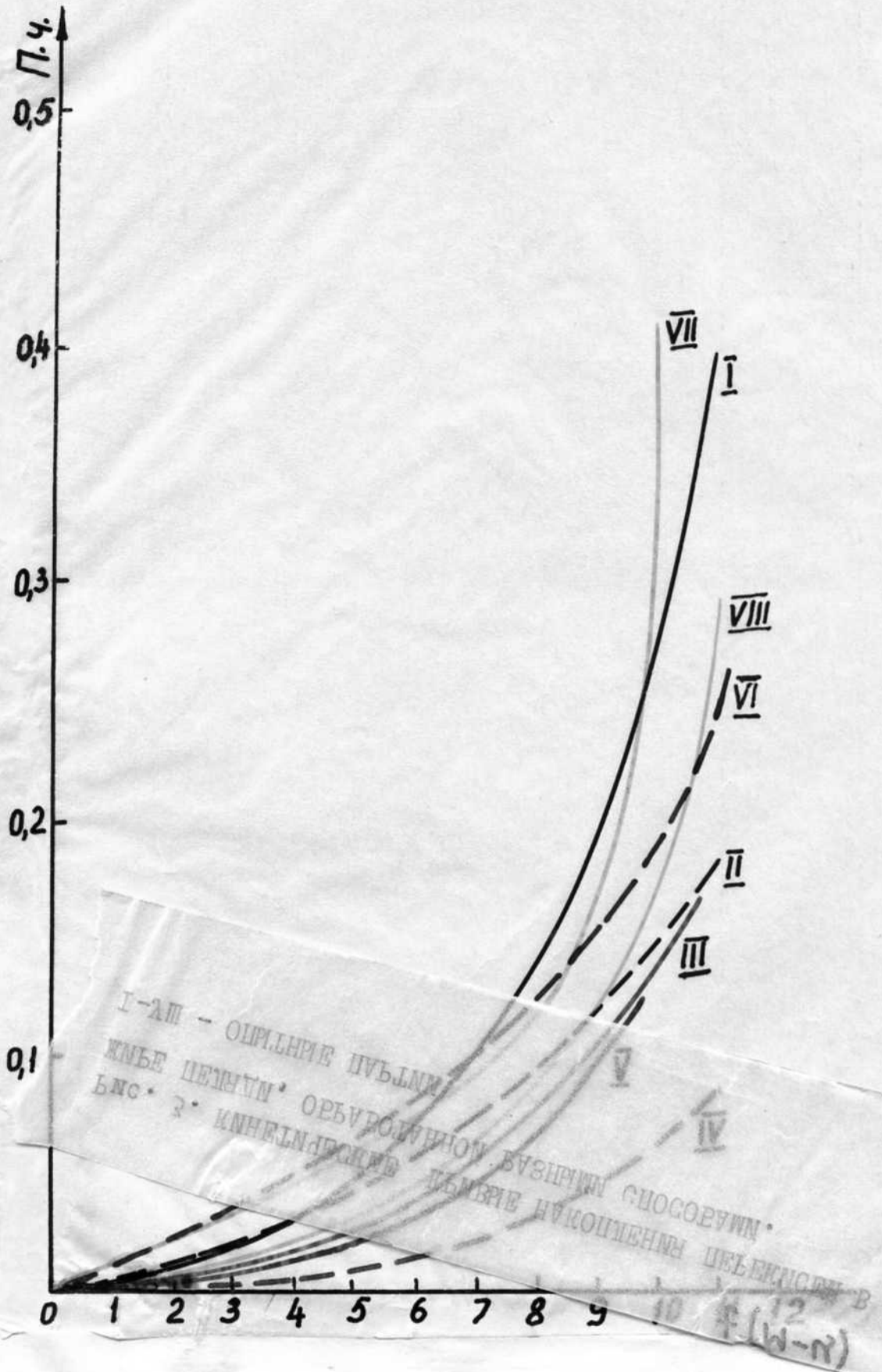
Содержание летучих определялось по изменению УФ-спектров в области 230-300 $m\mu$, после предварительной отгонки их с водяным паром в аппарате Дина-Старка. Эта методика требует дальнейшей разработки и уточнения [5]. Пока она позволяет только судить о динамике количества летучих соединений по относительному увеличению оптической плотности полосы у 272 $m\mu$.

Для проведения анализов один раз в месяц отбиралась средняя проба в данной партии. Рыбу разделявали, пропускали один раз через мясорубку. Жир извлекали методом Пикульской [56], } частично измененным нами следующим образом: фарш смешивался с трехкратным количеством безводного сульфата натрия и экстрагировался четырехкратным количеством хлороформа. Экстрагирование проводилось в аппарате измельчителя тканей при перемешивании в течении 2 мин. со скоростью вращения 4000 оборотов в минуту. Затем смесь фильтровалась под вакуумом, остаток промывался 50 мл хлороформа.

Отгонка хлороформа из мисцеллы производилась под вакуумом на водяной бане с температурой не выше 40°C в токе азота до полного удаления хлороформа.

В выделенном жире немедленно определялись перечисленные выше химические показатели. Результаты сведены в таблицы (2-6) и представлены графиками (3, 6-9).

Результаты исследований мы намерены обсудить двояко: с одной стороны, проследим влиянием способа обработки на изменение того или иного показателя; с другой стороны, сопоставим динамику



физико-химических показателей для каждой партии и попытаемся сделать заключение о характере химических процессов в данной партии. На рисунках 3, 6-9 представлены кинетические кривые изменения кислотного, карбонильного, перекисного иодного числа, эпоксидного (оксиранового) кислорода для пелюди всех 8 партий. Эти рисунки характеризуют влияние способов обработки на динамику накопления продуктов порчи рыбьего жира. Из рисунка 3? видно, что перекиси во всех партиях с течением времени возрастают от 0 до 0,4 в первой и в седьмой партиях (здесь и дальше мы будем указывать только номера партий, изредка указывая способ обработки). В других партиях максимальное значение перекисей меньше, самое малое накопление перекисей произошло в четвертой партии. Величины индукционных периодов являются разными — 6-11 месяцев.

Раньше всего ускоренное накопление перекисей начинается в пробе I и УП, индукционный период для этих партий составляет примерно 6 месяцев. В IY партии точка перегиба, то есть момент ускоренного накопления перекисей не наступает в течение всего срока хранения. В остальных партиях характер накопления гидроперекисей примерно одинаков. В таблице 2 приведены скорости накопления перекисей и эффективность различных способов обработки рыбы.

Таблица 2

Скорость накопления перекисей и эффективность различных способов обработки рыбы

Пробы	Время накопления П.ч. (месяцы) t		Скорость накопления п.ч. $v = 1/t$		Эффективность ингибитора v_n/v_t	
	0,05	0,1	0,05	0,1	0,05	0,1
I	5,2	7,15	0,192	0,140	-	-
II	5,5	8,3	0,182	0,12	0,946	0,86

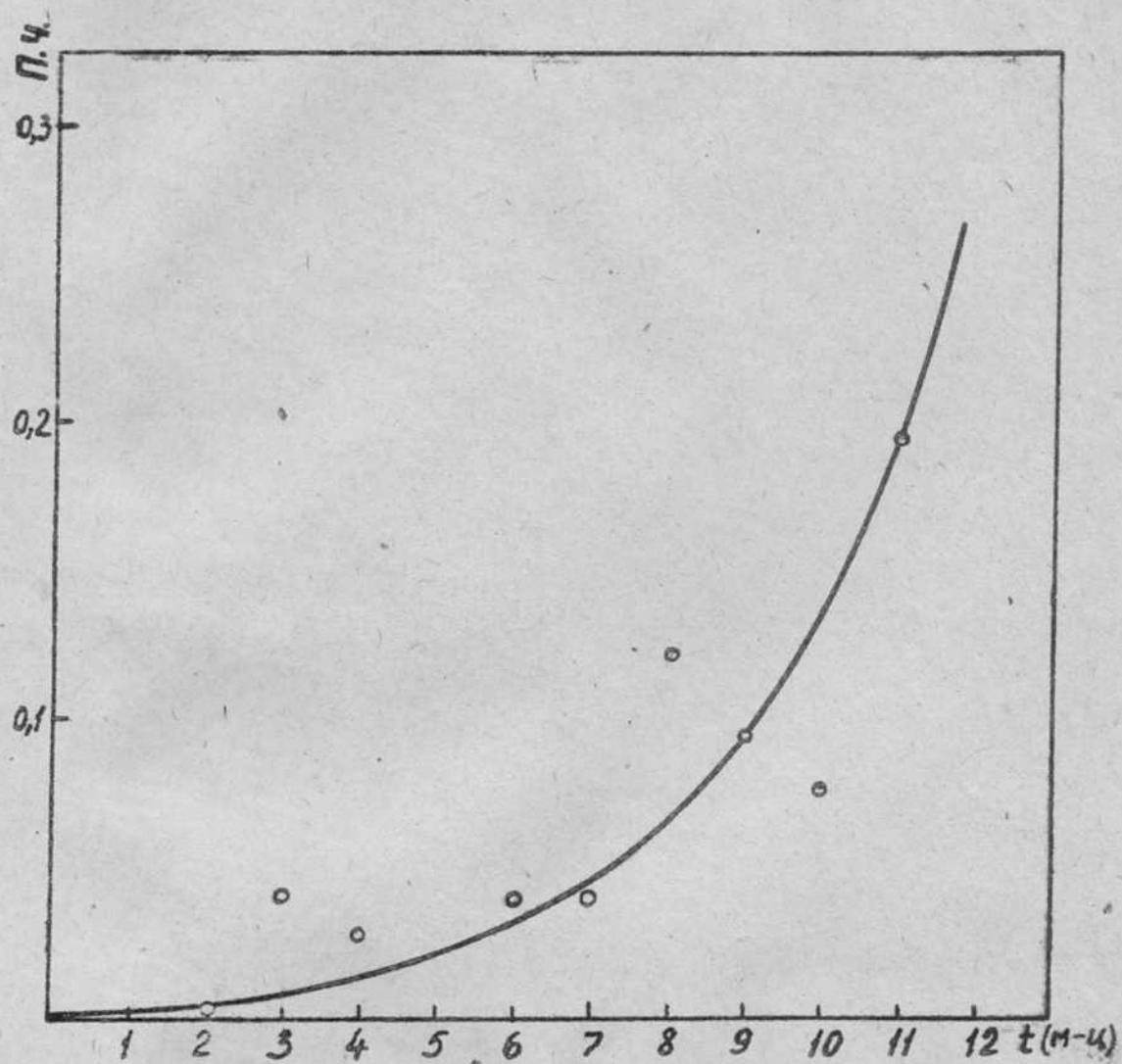


Рис. 4. Кинетическая кривая увеличения перекисного числа в жире нелюди партии 6 в процессе хранения.

I	2	3	4	5	6	7
Ш	6,8	8,85	0,147	0,113	0,765	0,808
IУ	9,3	11,40	0,108	0,088	0,562	0,628
У	7,3	9,0	0,137	0,111	0,715	0,793
УI	4,0	7,0	0,250	0,143	1,30	1,02
УII	4,3	7,5	0,231	0,133	1,20	0,95
УIII	6,3	8,3	0,159	0,1206	0,828	0,86

Скорости определялись как величины обратные времени накопления определенного перекисного числа (0,05 и 0,1 в нашем случае). Эффективность ^{т.е.} определялась как отношение скорости накопления перекисей в данной партии и скорости накопления в контрольной партии. Наименьшей оказалась скорость накопления перекисей в партии, выдержанной в растворе ПА и глазированной водой (IУ партия). Этот способ обработки оказывается наиболее эффективным на замедление роста перекисей. Выдерживание рыбы в растворе ПА даже без последующей глазировки дает определенный эффект примерно равный по величине эффекту при хранении рыбы в вакуумированных пакетах из полиэтилен-целлофана, глазировка же в 1,4 раза повышает эффективность.

Интересно, что обработка смесью БОА и БОТ широко применяемых для ингибирования порчи различных жиров оказывает такой же эффект, как обычная глазировка водой. Заметим, что этот и все последующие графики получены усреднением отклонений от наилучшей кривой. Попытки использовать другие способы обработки результатов (метод наименьших квадратов) не принесли успеха, так как неизвестна функциональная зависимость изучаемых показателей от времени.

На будущее для получения лучших кривых следует рекомендовать

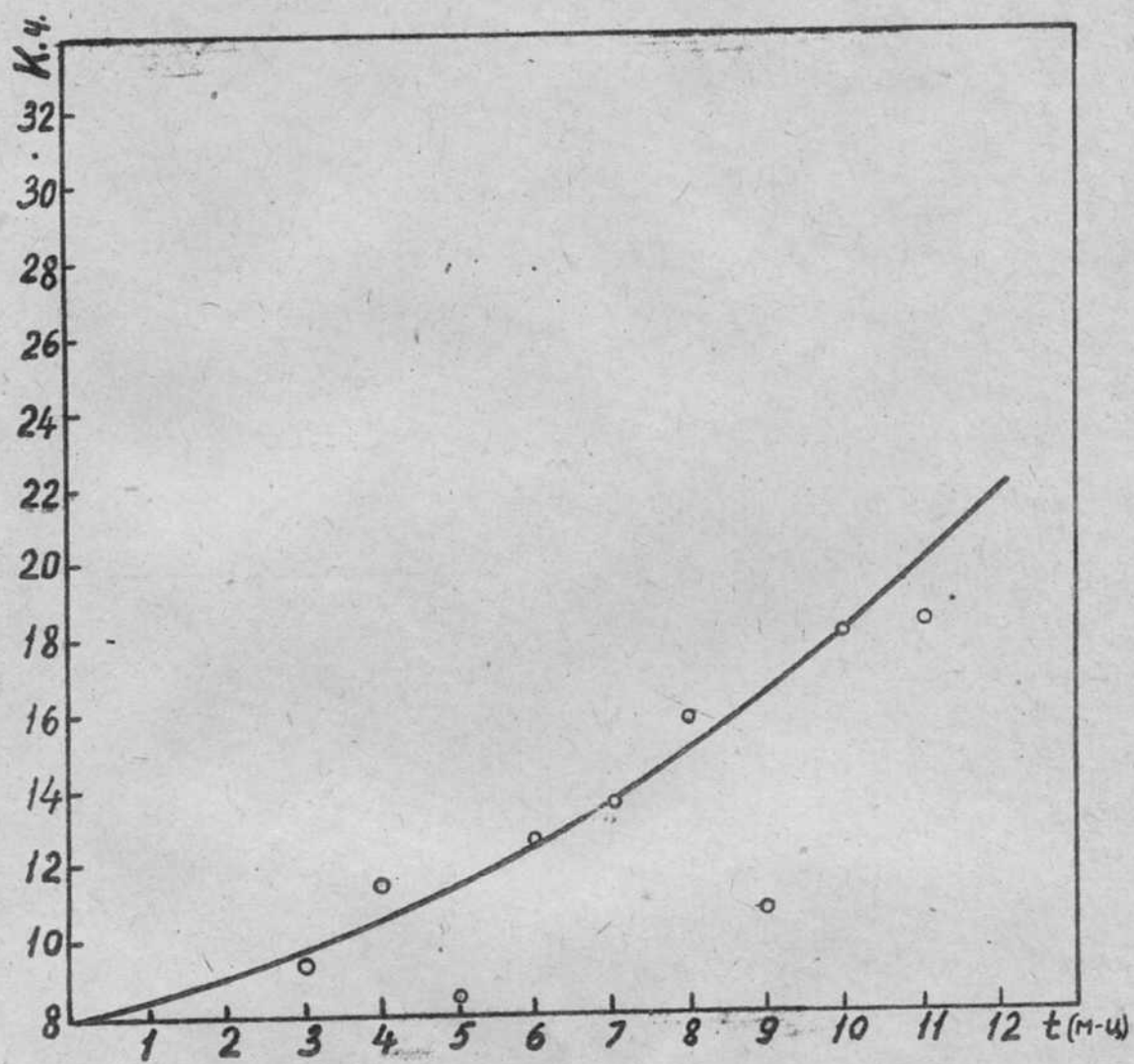


Рис. 5 . Кинетические кривые увеличения кислотного числа жира пеляди партии 3 в процессе хранения.

статистическую обработку результатов нескольких анализов одной и той же пробы. В настоящей работе результаты некоторых анализов, нарушающих закономерность в остальных данных, нам приходилось отбрасывать. Пример описанной обработки результатов приведен на рис. 4-5. Там, где плавную линию не удавалось провести, мы точки не соединяли.

Данные об изменении кислотного числа представлены в таблице 3. На рис. 6 представлены кинетические кривые изменения кислотного числа.

Таблица 3

Изменение кислотных чисел в жире пеляди в процессе хранения

Сроки хранения (месяц)	Номера партий							
	I	2	3	4	5	6	7	8
	11,0	11,6	8,6		9,4	14,5	9,3	9,6
2	11,0	11,6	9,2		10,2	15,0	9,6	10,6
3	11,1	11,7	9,8	14,2	11,0	15,6	10,2	11,8
4	11,3	11,8	10,5	14,2	12,0	16,2	10,8	12,9
5	11,5	12,1	11,5	14,2	13,2	16,8	11,8	14,3
6	11,8	12,4	12,4	14,2	14,5	17,5	13,0	15,7
7	12,2	13,0	13,5	14,1	16,0	18,1	14,6	17,2
8	12,6	13,6	14,8	14,1	17,8	18,9	16,6	18,9
9	13,2	14,4	16,3	14,0	20,0	19,6	19,4	20,7
10	13,9	15,4	8,0	14,0	23,0	20,8	24,0	22,7
11	14,7	16,6	19,9		27,5			25,3
12	15,7							

Во всех партиях, за исключением четвертой, проявляется большая или меньшая тенденция к увеличению кислотного числа.

Причем, в некоторых партиях заметное увеличение кислотного числа происходит с первых месяцев хранения (III, У, УП, УШ, УІ), в то время как в I и II партиях до 6-7 месяцев хранения кислот-

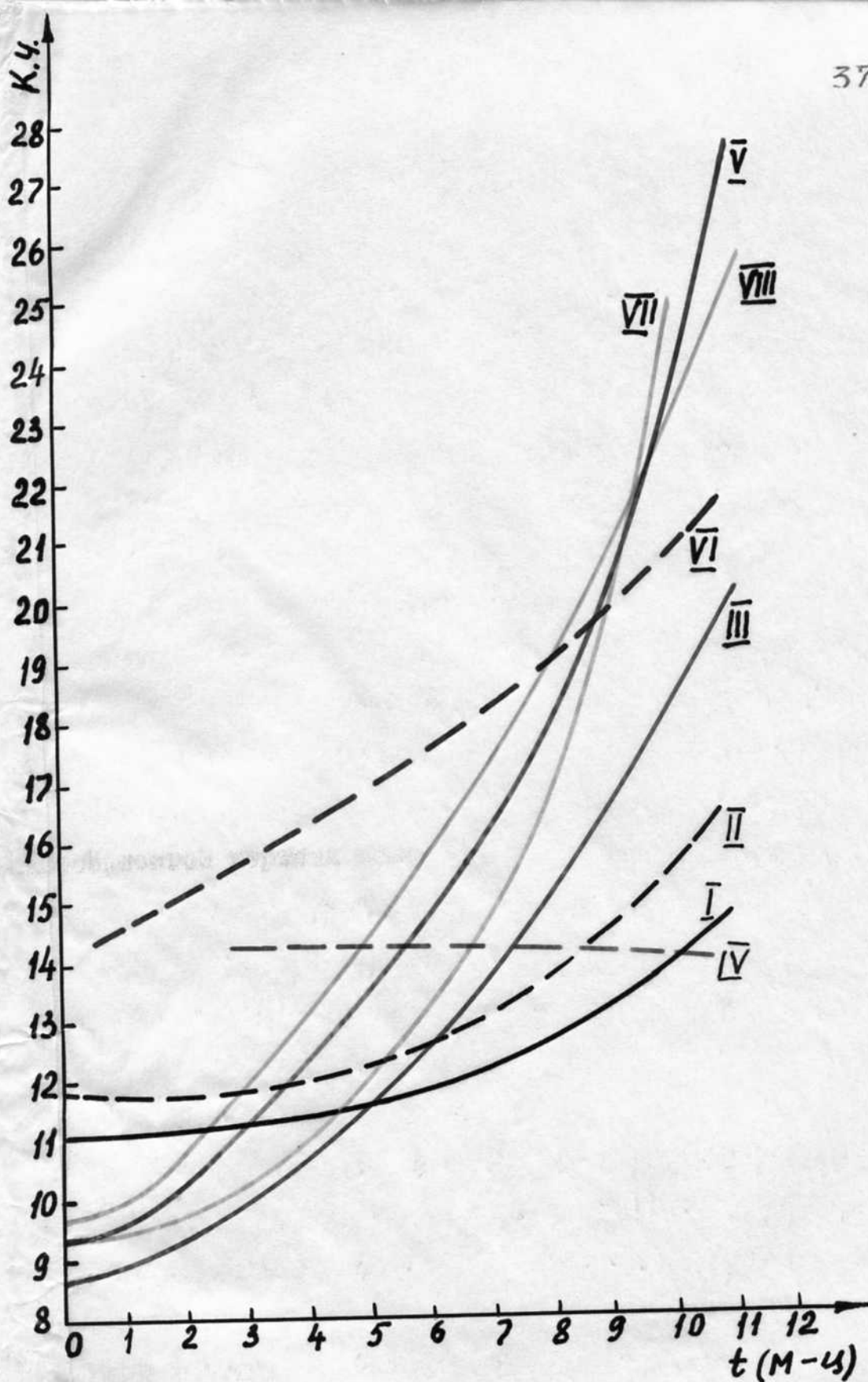


Рис. 6. КИНЕТИЧЕСКИЕ КРИВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ КИСЛОТНОГО ЧИСЛА В ЖИРЕ ПЕЛЯДИ, ОБРАБОТАННОЙ РАЗНЫМИ СПОСОБАМИ. I-УШ - ОПЫТНЫЕ ПАРТИИ.

ное число почти не меняется, а затем происходит медленный рост. В этих партиях кислотное число увеличивается на 3,6 и 5 единиц, соответственно, в отличие от партий III, V-УШ, в которых рост кислотного числа в течение всего срока хранения составляет II,3, 18,0; 6,0, 14,7, 15,7 соответственно. Несколько особо в этой группе ведет себя партия шестая; она имеет сравнительно высокое исходное кислотное число, но проявляет слабую тенденцию к увеличению кислотности.

Очень интересные результаты получены для четвертой партии, в ней кислотное число не меняется в течение всего срока хранения, хотя первоначальное кислотное число несколько более высоко, чем в контрольной партии. Следовательно в четвертой партии не происходит накопление кислот за счет гидролиза или окисления. В первой, второй, шестой партиях накопление небольшое, в остальных партиях происходит значительный рост кислотности.

На рис. 7 приведены кинетические кривые изменения альдегидного числа. Мы приводим результаты анализов начиная с шестого месяца хранения, так как в первые месяцы шло освоение методики и результаты не имели сходимости.

На рис. 7 нельзя заметить общей тенденции к росту или уменьшению альдегидного числа: для I, II, IV, V, VI партий характерен рост альдегидного числа, который одинаков для всех партий, кроме IV, у которой до 10-го месяца альдегидное число меньше, чем в других партиях (разница составляет 3-4 единицы). Характер кривых напоминает кривые накопления перекисей с наличием точки перегиба. Для VII и VIII партий наблюдается минимум на 10 и 9 месяцев соответственно.

Отсутствие данных не позволяет судить о характере изменения

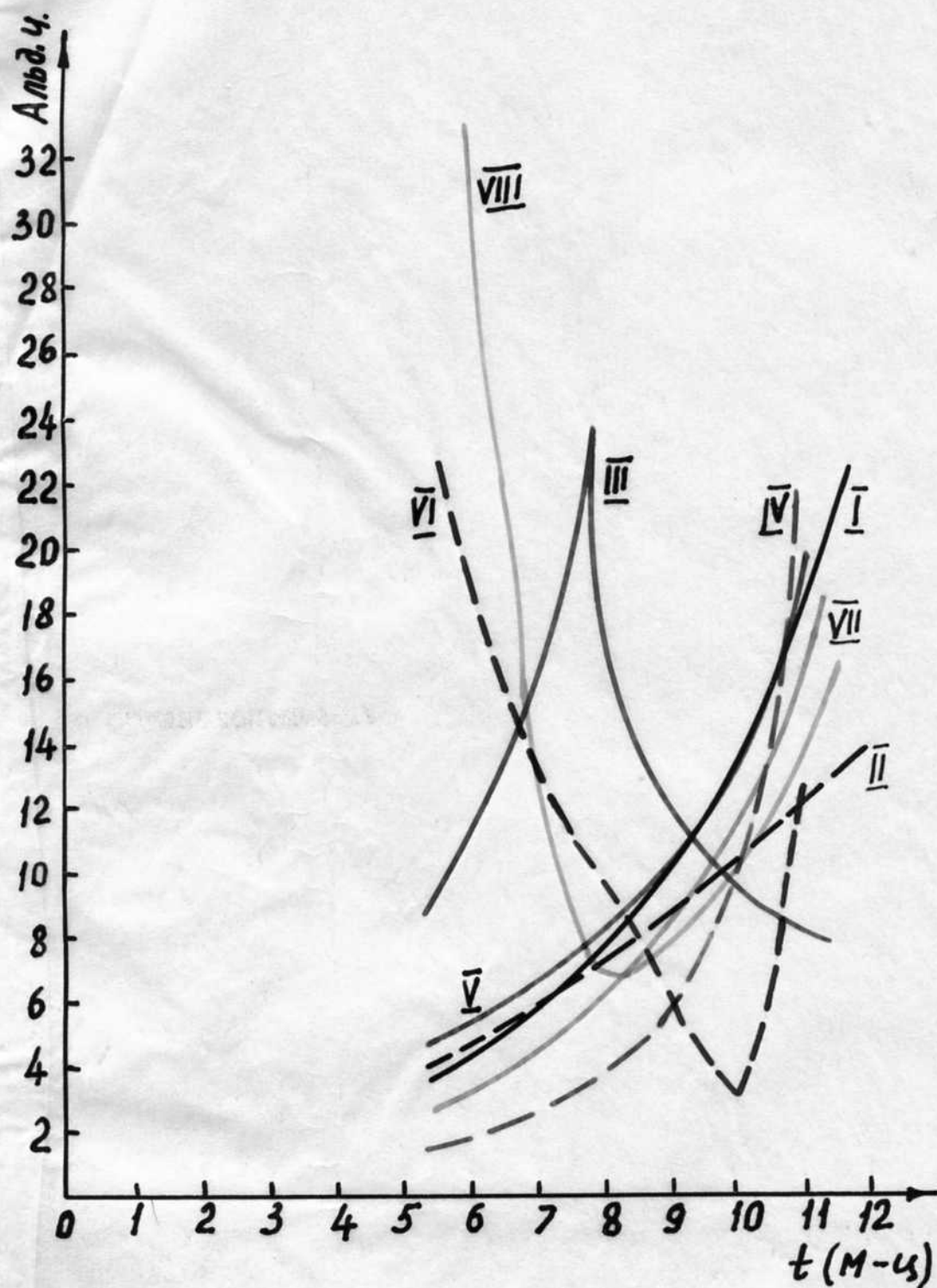


Рис. 7. КИНЕТИЧЕСКИЕ КРИВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ АЛЬДЕГИДНОГО ЧИСЛА ЖИРА ПЕЛЯДИ, ОБРАБОТАННОЙ РАЗНЫМИ СПОСОБАМИ. I-VIII - ОПЫТНЫЕ ПАРТИИ.

альдегидного числа на ранних стадиях. По виду участка кривой с 6 по 8-9 месяцы можно сказать что в опытных партиях скорость вторичного превращения альдегидов, выше, чем скорость их образования, затем процесс образования альдегидов ускоряется. Кривая альдегидного числа для третьей партии проходит через максимум, следовательно до 8 месяца идет накопление альдегидов, а затем ускоряется их вторичное превращение. Эти особенности поведения УП, УШ и Ш партий пока трудно объяснимы. Для успеха необходимо знать достоверность этих данных, полученных из статистической обработки результатов. Пока можно сделать вывод о том, что в процессе хранения наблюдается не только накопление альдегидов, но и их дальнейшее превращение, что должно характеризовать более глубокие стадии порчи. Мороженая рыба партий Ш, УП, УШ отнесены по органолептическим показателям (данные дегустации) к продукции пониженного качества (Ш, УП- второй сорт, УШ- не стандарт), чем рыба IУ и У партий.

Следует также отметить, что для четвертой партии характерно наименьшее накопление альдегидов по сравнению с другими партиями вплоть до 9-10 месяцев хранения. Данные накопления альдегидов представлены таблицей 4.

Таблица 4

Изменения альдегидного числа в жире пеляди в процессе ее хранения

Сроки хранения (мес)	Номера проб							
	про-ба 1	про-ба 2	про-ба 3	про-ба 4	про-ба 5	про-ба 6	про-ба 7	про-ба 8
6	4,2	4,5	11,0	1,6	5,3	20	3,0	31,4
7	5,6	5,6	14,9	2,4	6,6	13,4	4,2	13,6
8	7,6	7,0	23,6	3,6	8,4	10,0	6,0	7,0
9	10,2	8,4	12,2	5,0	10,6	6,4	8,0	7,4
10	13,8	10,2	9,8	9,2	13,3	3,4	11,0	10,2
11	18,2	12,0	8,2	20,8	18,0	12,2	16,6	13,2

В таблице 5 приведено содержание эпоксидного кислорода в жире, извлеченном из тканей пеляди. На рис. 8 представлены кинетические кривые изменения эпоксидного кислорода.

Анализ результатов показывает:

1) во всех партиях содержание оксиганового кислорода очень невелико. Можно сравнить наши данные с содержанием оксиганового кислорода в свежем жире трески [30], составляющего в зависимости от способа обработки от 2,2 до 3,8 процентов. У нас же максимальное содержание не превышает 0,2%; 2) в большинстве партий (У, УШ, УП, I) происходит с течением времени более или менее быстрое уменьшение содержания эпоксидного кислорода, причем первоначальное содержание во всех этих партиях одинаковое и снижение происходит примерно с одинаковой скоростью. В УП партии содержание оксиганового кислорода, начиная с седьмого месяца сильно колеблется (от 0,04 до 0,1). Для второй партии кривая проходит через максимум у 0,07, приходящийся на четвертый месяц, а затем равномерно снижается. Особо стоят партии Ш и ЕУ, в которых содержание оксиганового кислорода меняется очень мало.

Из анализа данных можно заключить, что:

1) для процессов порчи пеляди не характерно образование эпоксисоединений. Образующиеся эпоксисоединения, видимо, являются очень реакционноспособными, быстро превращаются в другие продукты.

2) в партиях рыбы, выдержанных в растворах ПА с последующей глазировкой и без нее, содержание оксиганового кислорода в 4-5 раз меньше, чем в других партиях и со временем практически

Таблица 5

Изменения эпоксидного (оксиранового) кислорода в жире
пелюди в процессе ее хранения

Сроки хранения	Номера партий									
	про-ба I	про-ба 2	проба 3		проба 4		про-ба 5	про-ба 6	про-ба 7	про-ба 8
			:отклонен :от средн.:	:отклонен :от средн.:	:отклонен :от средн.:	:отклонен :от средн.:				
2 мес.	0,068	0,020	-	-	0,044	0,011	0,151	0,120	0,152	0,134
3 "	0,0575	0,047	0,022	0,008	0,033	0,003	0,0925	0,105	0,065	0,107
4 "	0,0495	0,070	0,038	0,008	0,050	0,017	0,0710	0,091	0,049	0,082
5 "	0,046	0,058	0,023	0,007	0,010	0,023	0,060	0,079	0,041	0,065
6 "	0,0375	0,050	0,033	0,003	0,037	0,004	0,054	0,068	0,034	0,051
7 "	0,033	0,0425	0,035	0,005	0,038	0,005	0,050	0,058	0,029	0,043
8 "	0,030	0,0360	0,0307	0,0007	0,051	0,018	0,0475	0,049	0,088	0,037
9 "	0,0275	0,031	0,026	0,004	0,030	0,003	0,046	0,041	0,047	0,0335
10 "	0,026	0,027	0,0310	0,001	0,012	0,021	-	0,035	0,046	0,032
11 "	0,0245	0,023	0,037	0,007	0,026	0,009	-	0,030	0,093	0,031

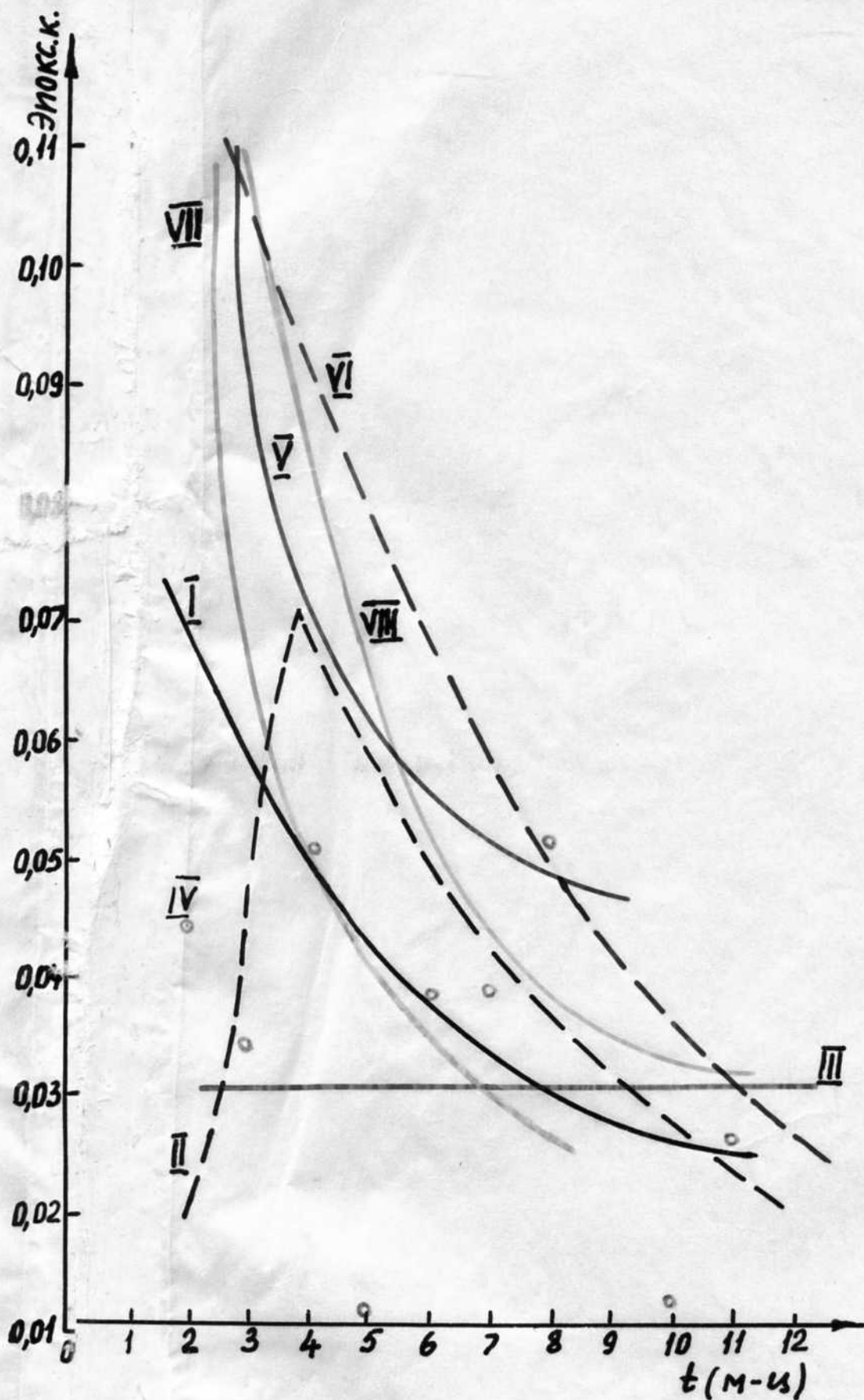


рис. 8. КИНЕТИЧЕСКИЕ КРИВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЭПОКСИДНОГО ИСЛОРОДА ЖИРА ПЕЛЯДИ, ОБРАБОТАННОЙ РАЗНЫМИ СПОСОБАМИ.

I-III - ОПЫТНЫЕ ПАРТИИ.

не меняется.

3) ~~изменяется~~ содержание окислительного кислорода не характеризуют процесс порчи жира пеляди.

На рис. 9 и таблице 6 приведены результаты определения иодных чисел в партиях рыбы.

Таблица 6

Изменения иодного числа в жире пеляди
в процессе ее хранения

	Номера проб								
	про- ба 1	про- ба 2	про- ба 3	про- ба 4	проба 4 от лон.от средн.	про- ба 5	про- ба 6	про- ба 7	про- ба 8
начальн.									
2 мес.			125,0	117,7	11,3	-	107,0	124,0	124,0
3 "	127,5	138,5	128,5	146,3	17,8	134,7	127,0	127,0	117,8
4 "	123,7	134,5	131,0	118,8	10,2	133,3	133,3	129,0	133,0
5 "	122,7	132,7	132,7	-	-	119,5	136,3	130,7	133,3
6 "	123,9	132,0	133,7	129,5	0,5	117,7	138,7	131,1	133,3
7 "	124,5	132,5	134,4	124,0	5,0	117,3	138,7	131,3	133,0
8 "	128,7	134,0	134,3	133,5	4,5	120,0	136,7	131,0	131,7
9 "	137,0	136,7	134,0	123,5	5,5	123,7	134,0	130,0	129,7
10 "	-	141,0	133,0	141,1	12,1	127,7	129,0	128,7	127,0
11 "	-	-	-	127,8	1,2	131,7	120,7	126,7	123,0

Из таблицы видно, что иодные числа меняются очень мало, от 120 до 140 единиц.

Из рисунка 9 видно, что почти во всех случаях удается провести кривые, проходящие через $\max(6, 7, 8, 3)$ или $\min(1, 2, 5)$. Интересно, что экстремум кривых приходится на одни и те же сроки хранения, примерно на шестой-седьмой месяцы.

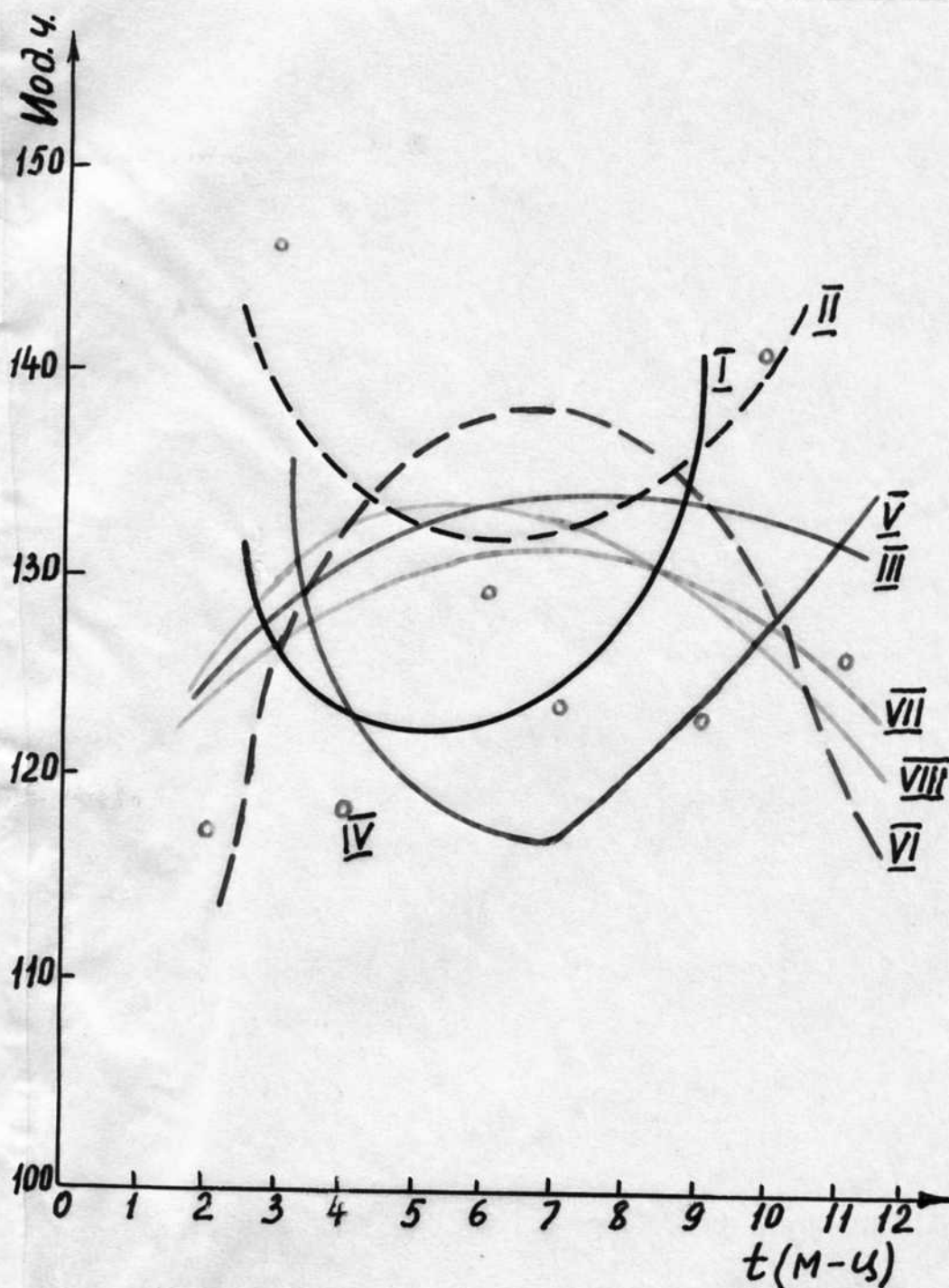


Рис. 9. КИНЕТИЧЕСКИЕ КРИВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ИОДНЫХ ЧИСЕЛ ЖИРА ПЕЛЯДИ, ОБРАБОТАННОЙ РАЗНЫМИ СПОСОБАМИ.

I-УШ - ОПЫТНЫЕ ПАРТИИ.

Сроки хранения (месяц):	двухдневная кислота	трехдневная кислота	тетрадневная кислота	пятидневная кислота	шестидневная кислота	всего
6 мес.	4,54	1,35	5,80	4,56	13,37	29,62
7 "	6,15	4,08	7,85	6,23	6,42	30,73
8 "	5,52	5,16	6,40	4,20	4,81	26,09
9 "	6,05	4,61	7,71	5,87	5,49	29,73
10 "	5,66	4,97	8,12	5,50	3,27	27,52
Итого	6,19	4,54	7,24	5,70	6,26	29,93

Проба 2

первоначальн	6,76	5,94	6,67	5,55	4,43	29,35
2 мес.	9,59	7,94	8,64	4,51	4,62	35,30
3 "	6,56	3,14	8,27	6,14	5,76	29,87
4 "	6,04	5,02	7,80	6,69	4,84	30,39
5 "	6,7*	4,25	7,12	5,61	5,96	29,64
6 "	7,57	4,25	7,49	6,69	9,68	35,69
7 "	5,27	4,65	9,25	5,06	3,94	28,17
8 "	5,02	4,53	6,81	5,19	5,06	22,61
9 "	5,38	0,14	3,57	5,59	5,49	20,17
10 "	5,49	6,34	10,32	6,50	3,27	31,92
Итого	6,44	4,62	7,59	5,75	5,31	29,71

Проба 3

первоначальн	6,76	5,94	6,67	5,55	4,43	29,35
2 мес.	6,81	6,52	7,27	4,54	4,20	29,37
3 "	4,29	0,81	4,20	4,10	7,26	20,66
4 "	5,99	4,34	7,25	6,72	5,65	29,95
5 "	4,92	3,90	6,98	6,36	1,98	24,14
6 "	7,38	4,64	8,77	6,55	6,03	33,37
7 "	4,83	4,42	6,47	5,03	6,38	27,13
8 "	5,38	5,97	7,68	5,37	4,15	28,55
9 "	5,08	5,6	8,45	4,70	4,35	28,18
10 "	6,6	5,84	7,82	6,43	4,20	30,89
Итого	5,80	4,80	7,16	5,53	4,86	28,15

Сроки хранения (месяц):	двухдневная кислота	трехдневная кислота	тетрадневная кислота	пятидневная кислота	шестидневная кислота	всего
-------------------------	---------------------	---------------------	----------------------	---------------------	----------------------	-------

Проба 4						
первоначальн	6,76	5,94	6,67	5,55	4,43	29,35
2 мес.	8,68	6,51	9,31	5,69	16,05	46,24
3 "						
4 "	4,57	2,59	4,21	4,94	3,33	19,64
5 "	6,77	5,13	11,09	5,65	2,22	30,86
6 "	7,99	6,32	8,20	2,61	3,87	28,99
7 "	5,87	6,85	8,15	5,33	3,35	29,55
8 "	5,58	4,65	7,23	5,86	5,40	28,72
9 "	5,16	8,57	5,03	3,35	3,13	25,29
10 "	5,59	5,17	10,98	6,58	4,98	33,3
Итого	6,33	5,75	7,86	5,07	5,20	30,21

Проба 5						
первоначальн	6,76	5,94	6,67	5,55	4,43	29,35
2 мес.	4,65	4,06	6,82	6,80	4,60	26,93
3 "	4,10	2,87	5,34	7,73	5,78	25,82
4 "	8,53	3,62	5,88	5,40	5,03	28,46
5 "						
6 "	6,54	5,20	7,0	5,2	2,54	26,48
7 "	7,91	5,25	7,32	6,3	3,10	29,88
8 "	5,92	5,48	6,98	4,64	3,76	26,78
9 "	6,5	3,56	5,81	5,29	4,67	25,83
10 "	5,72	4,78	7,95	5,33	4,89	28,67
Итого	6,29	4,53	6,64	5,84	4,32	27,60

Проба 6						
первоначальн	6,76	5,94	6,67	5,55	4,43	29,35
2 мес.	9,46	5,24	12,60	5,33	6,64	39,27
3 "	4,36	3,95	7,06	6,79	1,91	24,07
4 "	7,34	3,22	6,95	7,5	5,19	30,2
5 "						
6 "	5,85	2,57	5,98	5,19	9,68	29,27

Сроки хранения (месяц):	двухвалентная кислота	тривалентная кислота	тетравалентная кислота	пентавалентная кислота	шестивалентная кислота	всего
7 мес.	5,81	4,68	7,81	5,0	5,13	28,43
8 "	5,42	5,63	6,98	5,81	3,71	27,55
9 "	6,19	5,0	7,48	6,69	4,94	30,3
10 "	6,98	3,92	6,34	5,78	5,36	28,42
Итого	6,46	4,46	7,54	5,96	5,22	29,64

Проба 7

первоначальн	6,76	5,94	6,67	5,55	4,43	29,35
2 мес.	5,17	1,25	7,22	5,88	12,34	31,86
3 "	6,80	3,43	7,09	5,57	3,67	26,56
4 "	5,22	3,66	6,24	4,91	3,42	23,45
5 "						
6 "						
7 "	8,71	6,63	9,06	3,69	1,63	29,72
8 "	5,11	4,32	8,6	6,44	5,37	29,84
9 "	5,15	3,20	5,04	5,88	7,62	26,89
10 "	6,5	6,15	7,55	5,95	2,05	28,2
Итого	6,17	4,32	7,18	5,48	5,07	28,22

Проба 8

первоначальн	6,76	5,94	6,67	5,55	4,43	29,35
2 мес.	4,89	2,54	10,26	5,86	17,7	41,25
3 "	7,41	4,25	6,40	6,8	6,72	31,58
4 "	5,06	3,34	5,78	7,8	6,75	28,73
5 "						
6 "	6,69	3,72	8,01	3,83	2,99	25,24
7 "	6,81	4,3	6,6	4,36	5,08	27,15
8 "	5,44	4,12	5,72	5,42	4,99	25,69
9 "	8,99	5,9	7,72	4,9	4,8	32,31
10 "						
Итого	6,5	4,26	7,14	5,56	6,68	30,14

Анализ таблицы показывает, что: I) жир пеляди содержит значительное количество высоконасыщенных кислот. Общее количество их колеблется в пределах 27,6-30,1%. В том числе диеновые кислоты составляют в среднем 5,8-6,5%, триеновые - 4,26-5,75%, тетраеновые - 6,64-10,98%, пентаеновые - 5,5-6,43%, гексаеновые - 4,32-6,68%.

В процессе хранения происходит некоторые колебания, как в количестве отдельных кислот, так и в общем содержании полиненасыщенных кислот. Установить какую-то закономерность в этих колебаниях не представляется возможным. Поскольку метод определения содержания полиненасыщенных кислот является эмпирическим и малейшая неточность в процессе изомеризации кислот очень сильно сказывается на результатах анализа, мы частично связываем колебания в количестве ненасыщенных кислот с невозможностью точного повторения методики при анализах.

Считаем, что ограниченный объем информации, получаемой из этих данных не оправдывает трудоемкости операции этого анализа, поэтому в дальнейшем нужно применять этот анализ только для оценки качества исходного жира на содержание витамина F , но не для характеристики порчи жира.

На рис. 10 приведены кривые зависимости α от λ водных растворов летучих соединений, выделенных перегонкой жира с водным паром. Характер кривых один и тот же во всех анализах, наблюдается $\max \alpha$ в области 280 $m\mu$ и хвост в коротковолновой области. Интересно отнести поглощение летучих веществ к поглощению какого-то определенного класса соединений. Сравнивая спектры летучих со спектрами некоторых веществ, мы обнаружили большое сходство со спектром ацетона [57]. Качественная

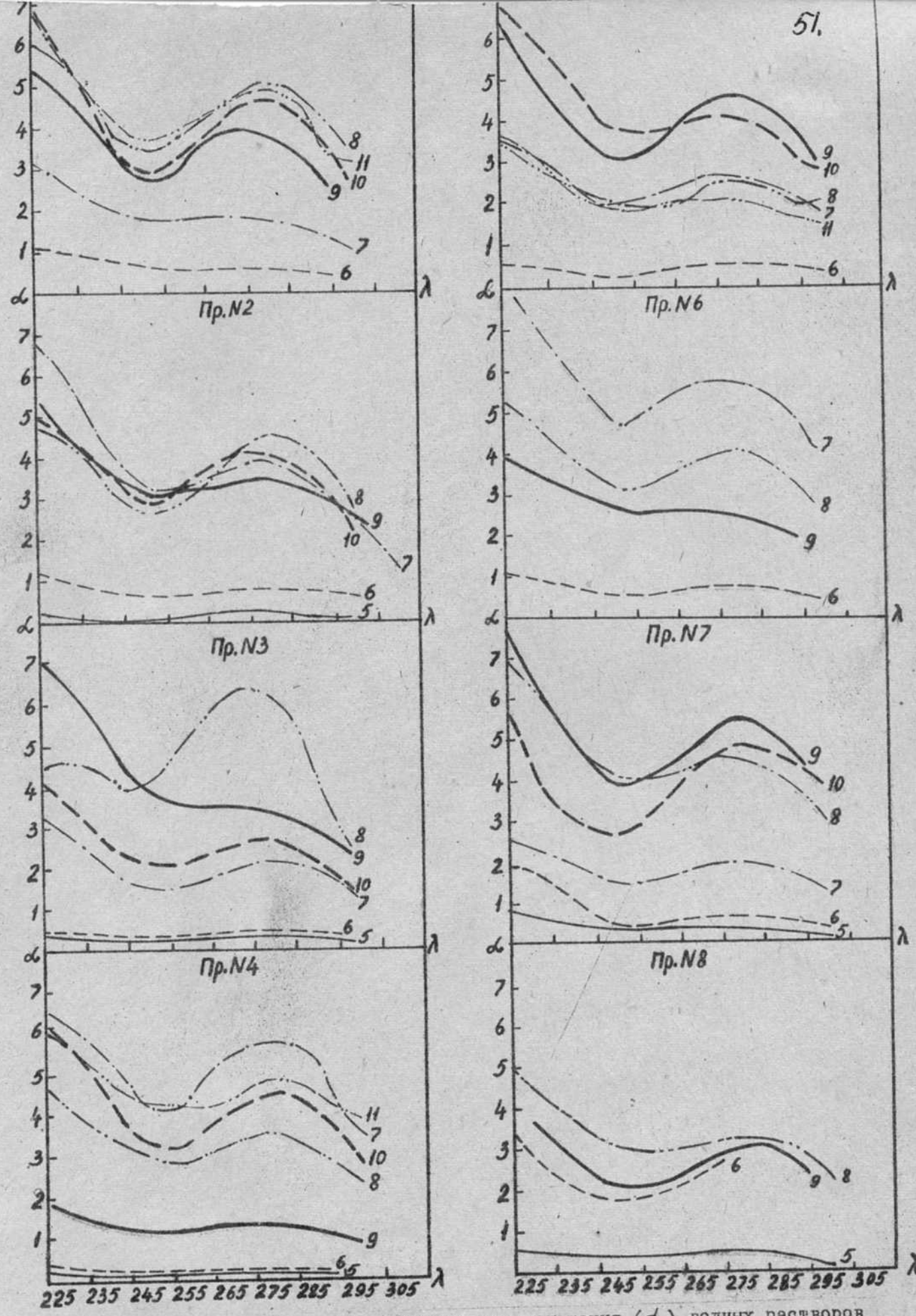


Рис. 10. Кривые зависимости коэффициентов погашения (α) водных растворов летучих соединений жира, образующихся в процессе хранения пеляди от длины волны (λ).

Пр. I - Пр. 8 - опытные партии.

5-II - месяцы хранения пеляди.

реакция водного раствора летучих соединений с 2,4 динитрофенилгидразином дала положительный результат. Вероятно, основными компонентами, перегнанных с паром веществ, являются кетоны и альдегиды. Сравнение рисунков показывает, что во всех пробах до пятого-шестого месяцев летучих веществ нет, а начиная с 7 месяца наблюдается накопление летучих веществ; максимум значения α во всех пробах не превышает 6, колеблясь от 1 до 6. На седьмом-восьмом месяцах хранения наблюдается увеличение α , а затем в большинстве партий происходит некоторое уменьшение. Для большинства партий на восьмом месяце α имеет самое большое значение (I, II, III, УП, УШ), а затем α для одних партий увеличивается, а для других — уменьшается. Для IV партии максимум α наблюдается на одиннадцатом месяце хранения, а в VI партии — на седьмом месяце, в V партии — на девятом месяце хранения.

Сравнивая с другими показателями, можно заметить, что более окисленные жиры имеют большее значение α летучих соединений. Например, партия IV имеет на восьмом месяце хранения $\alpha = 3$, а партия I $\alpha = 5,1$; партия II имеет $\alpha = 4,6$.

Однако делать определенные выводы по данным анализа летучих соединений пока нельзя, так как метод их определения несовершенен и требует дальнейшего уточнения.

На рис. II-18 приведены кинетические кривые изменения перекисных чисел (2), альдегидов (1), эпоксисоединений (4), кислотных чисел (3) для партии I-8 соответственно. Попробуем проанализировать эти кривые с точки зрения накопления и разложения продуктов окисления.

В партии I (рис. II) уже при малых содержаниях перекисных чисел наблюдается наличие определенного количества эпоксидного

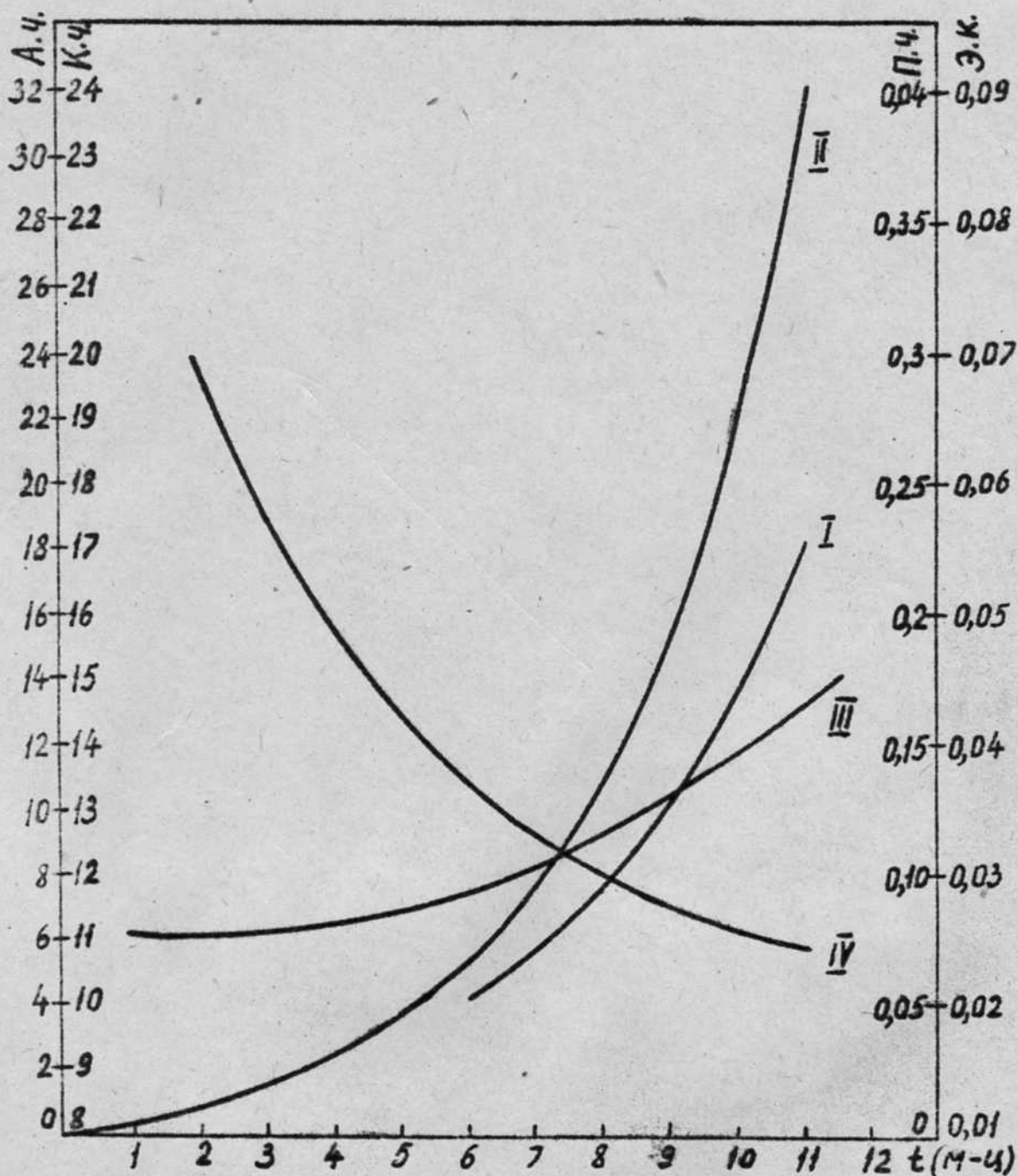


Рис. II. Кинетические кривые изменения альдегидов (I), перекисных чисел (II), кислотных чисел (III), эпoxисоединений для пелюди первой партии.

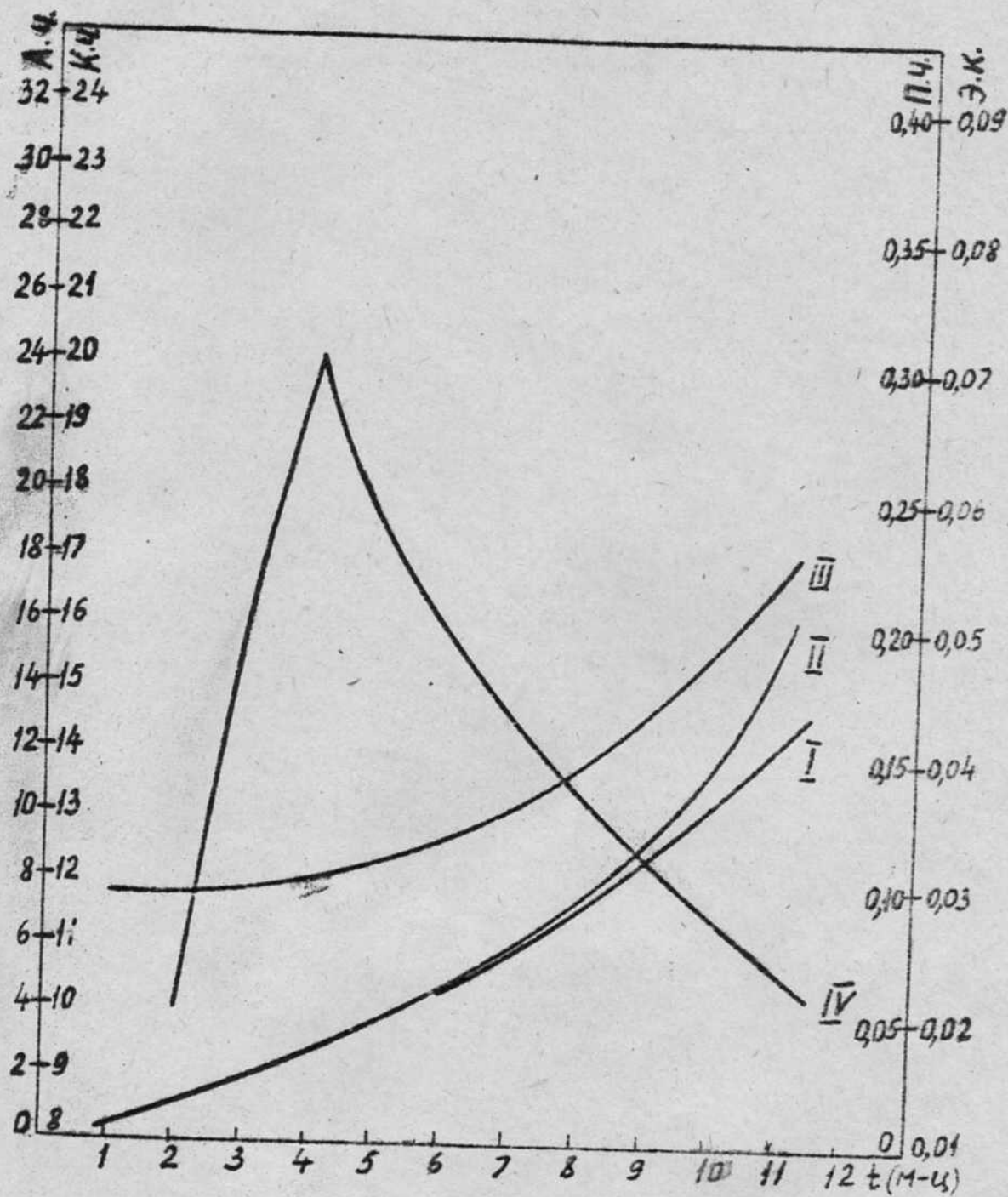


Рис. 12. Кинетические кривые изменения альдегидов (I), перекисных чисел (II), кислотных чисел (III), эпоксисоединений (IV) для голяди второй партии.

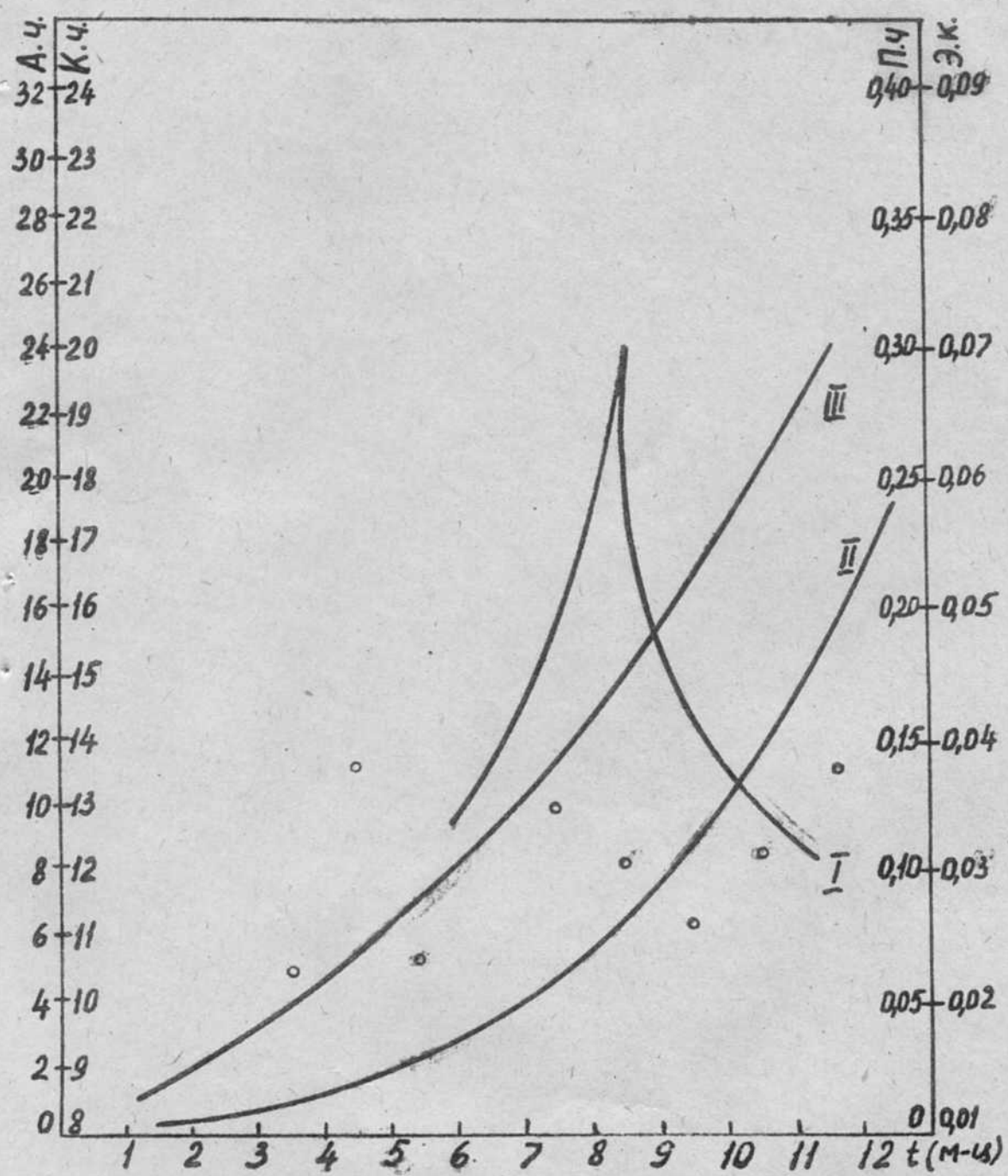


Рис.13. Кинетические кривые изменения альдегидов (I), перекисных чисел (II), кислотных чисел (III) для пеляди третьей партии.

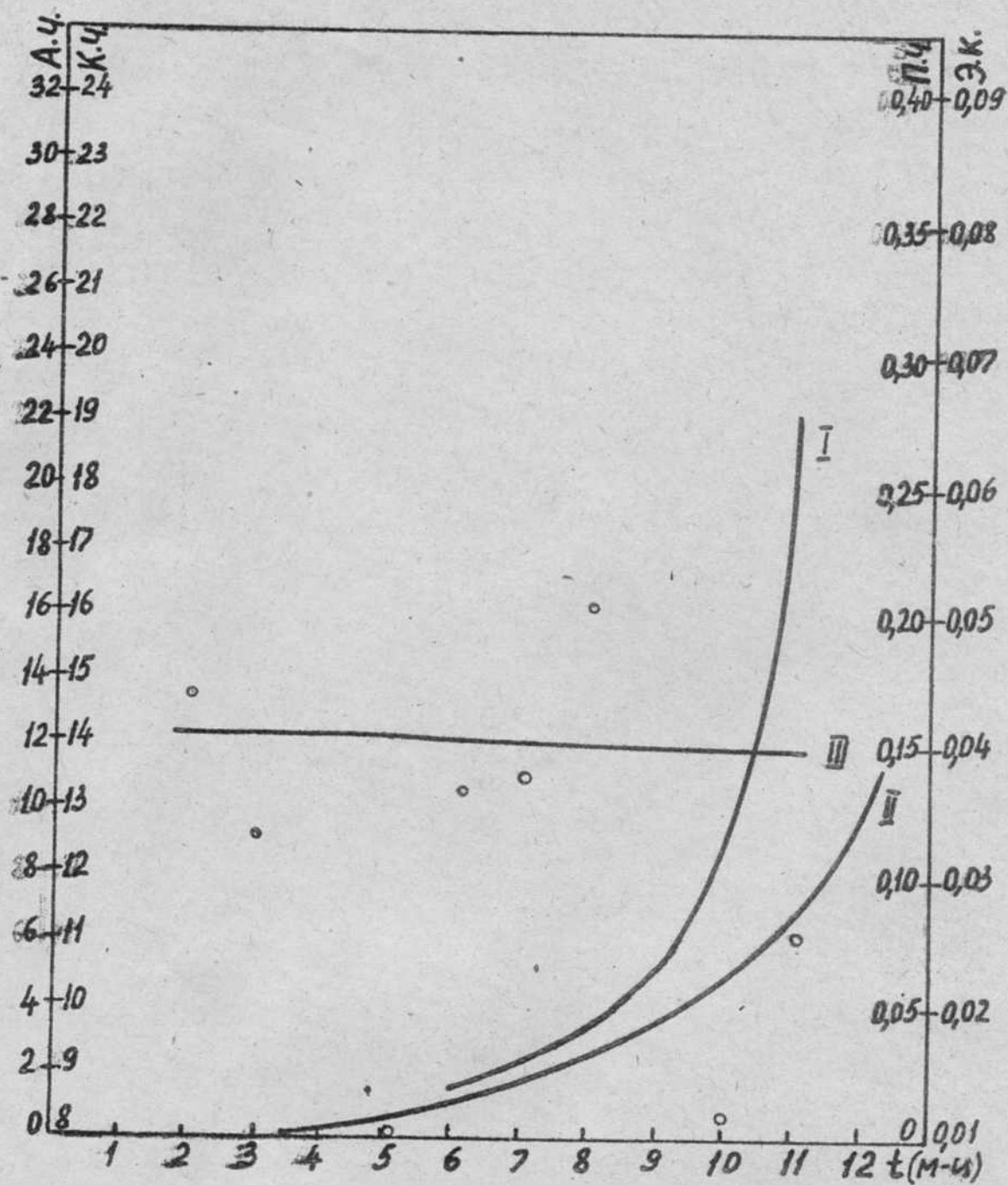


Рис. 14. Кинетические кривые изменения альдегидов (I), перекисных чисел (II), кислотных чисел (III) для пеляди четвертой партии.

кислорода, уменьшающегося при хранении.

Аналогичная картина наблюдается для партий У (рис.15), УІ (рис.16), УІІ (рис.17), УІІІ (рис.18). Содержание эпексидного кислорода в начальных стадиях в партиях ІІ (рис.12), ІІІ (рис.13), ІУ (рис.14) гораздо меньшее, чем в У, УІ, УІІ, УІІІ партиях, затем содержание его уменьшается или колеблется вокруг средней величины для партий ІІ-ІУ от 0,03 до 0,033.

Следовательно, особенностью жира пеляди является то, что эпексисоединения образуются при очень небольшом содержании перекисей, причем эпексисоединения являются очень неустойчивыми, и с течением времени скорость их разложения значительно превышает скорость образования (в случаях ускоренного роста содержания перекисей, партий І, УІ, УІІ); или устанавливается равновесие - при более низких концентрациях эпексисоединения в партиях где рост перекисей замедлен (партии ІІІ, ІУ).

Адельгидное число, как правило, растет параллельно росту перекисного числа без очевидной зависимости от него. Из графиков можно заметить однако, что рост альдегидного числа сопровождается уменьшением содержания эпексидного кислорода. Причем для партий, характеризуемых большими исходными количествами эпексидного кислорода (ІІ, УІІІ), для которых наблюдается резкое падение его, при хранении характерен минимум кривых альдегидных чисел сопровождаемый значительным ростом кислотных чисел.

Следовательно:

1) образование альдегидов при порче жира пеляди связано с распадом эпексисоединений, 2) образование кислот определяется не только гидролизом, но, вероятно, и дальнейшим окислением альдегидов. Небольшое накопление альдегидов, обычно, характеризуется

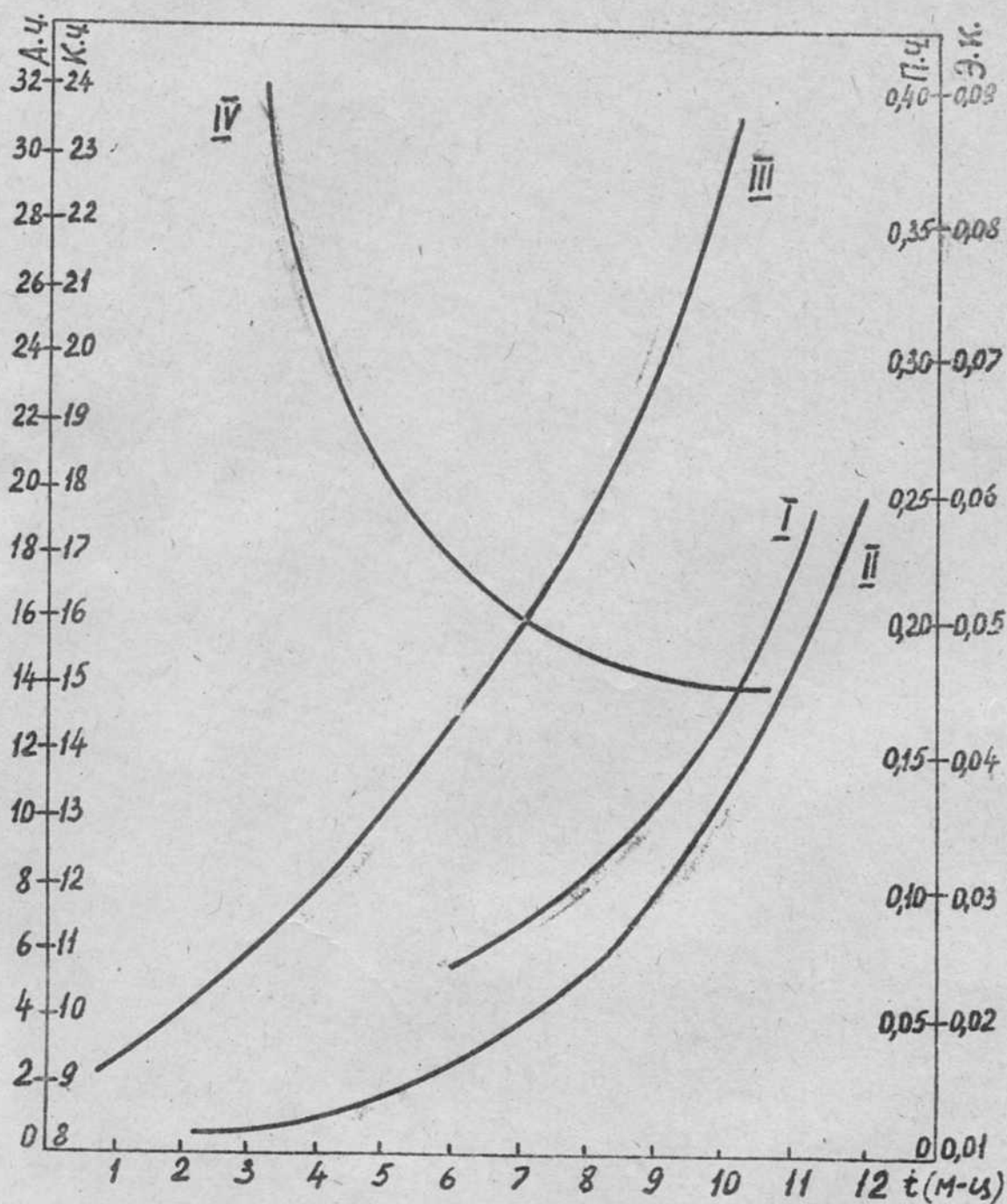


Рис.15. Кинетические кривые изменения альдегидов (I), перекисных чисел (II), кислотных чисел (III), эпексисоединений (IV) для пеляди пятой партии.

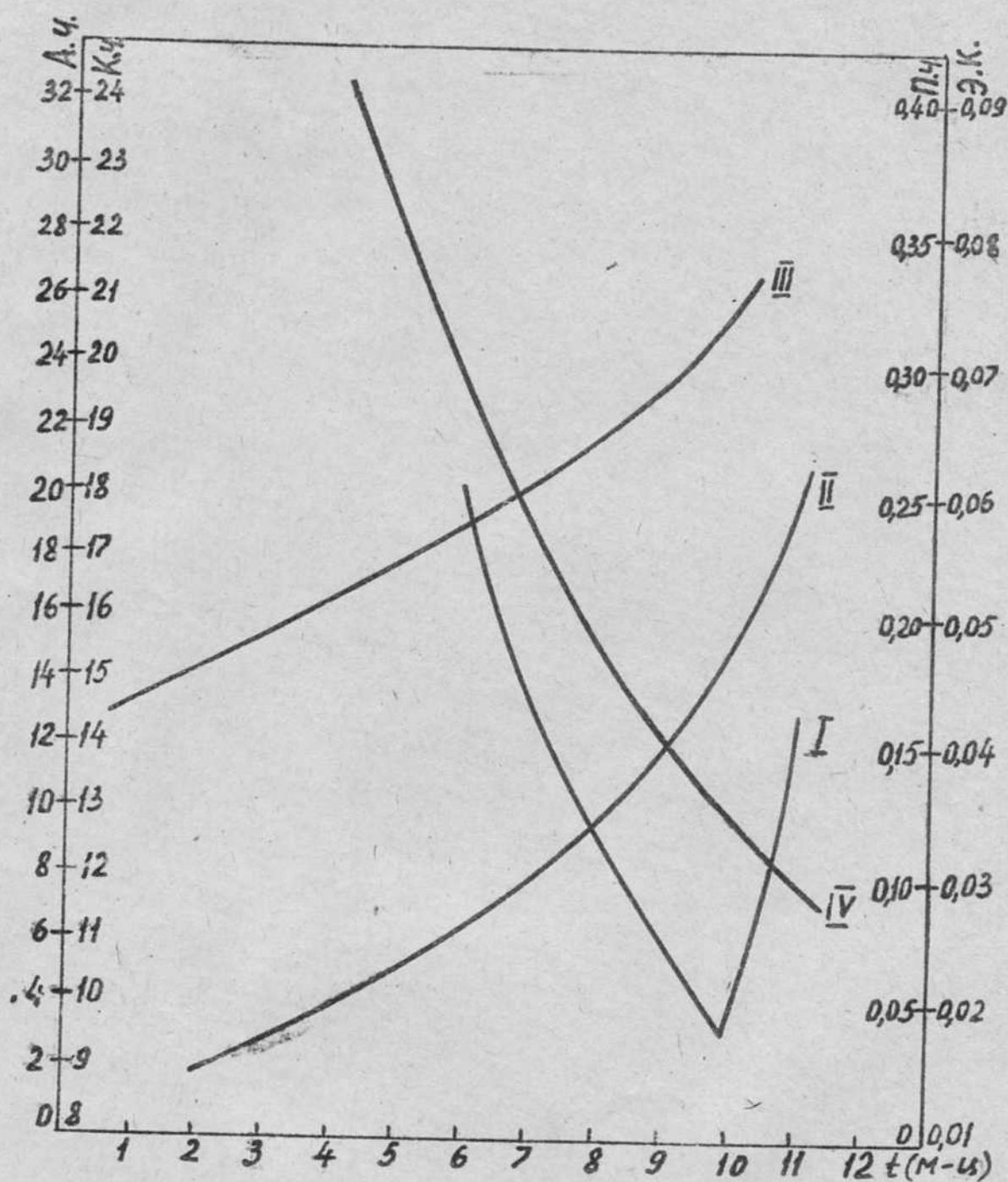


Рис. 16. Кинетические кривые изменения альдегидов (I), перекисных чисел (II), кислотных чисел (III), эпексисоединений (IV) для пеляди шестой партии.

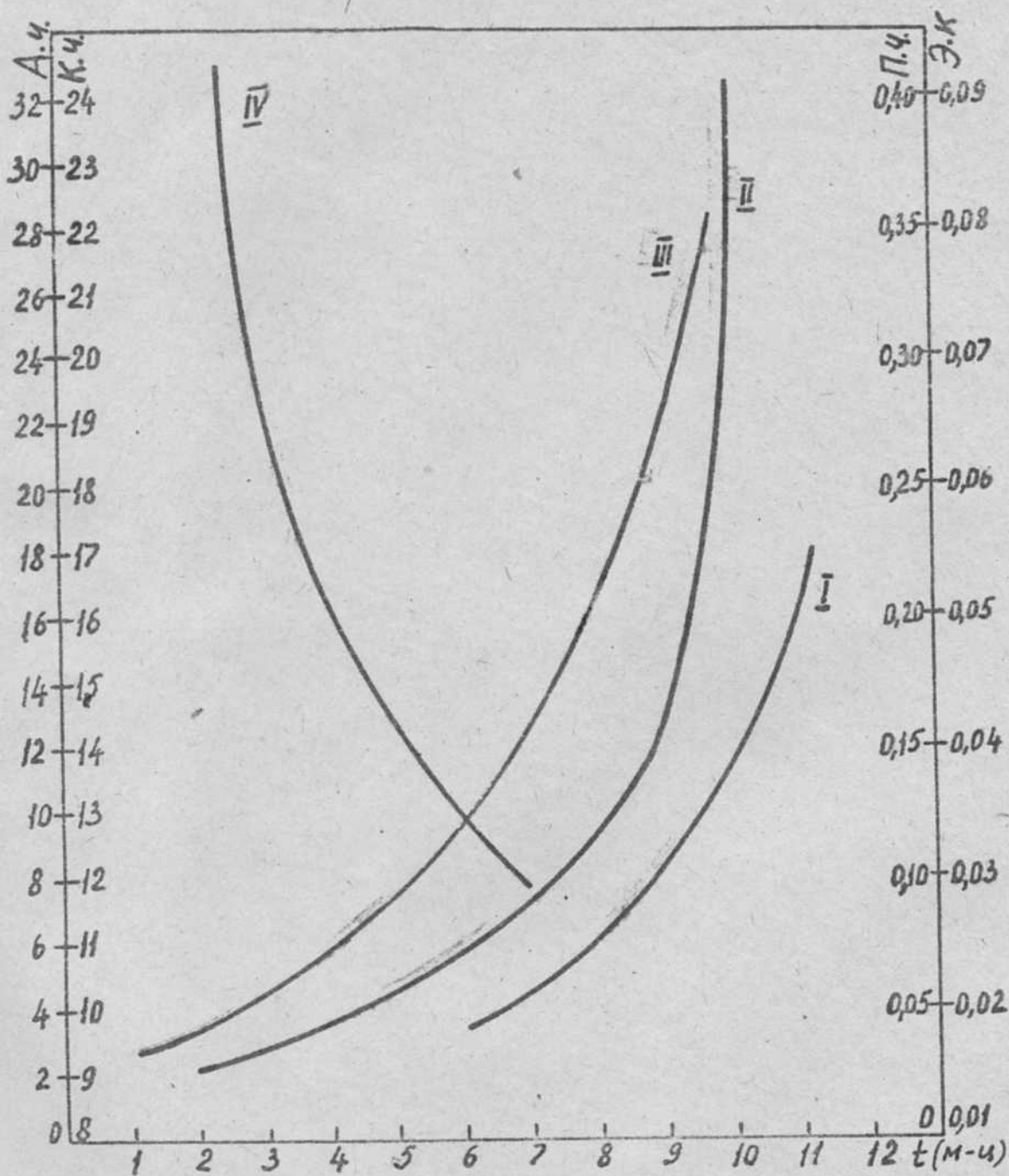


Рис. I7. Кинетические кривые изменения альдегидов (I), перекисных чисел (II), кислотных чисел (III), эпоксисоединений (IV) для пелюди седьмой партии.

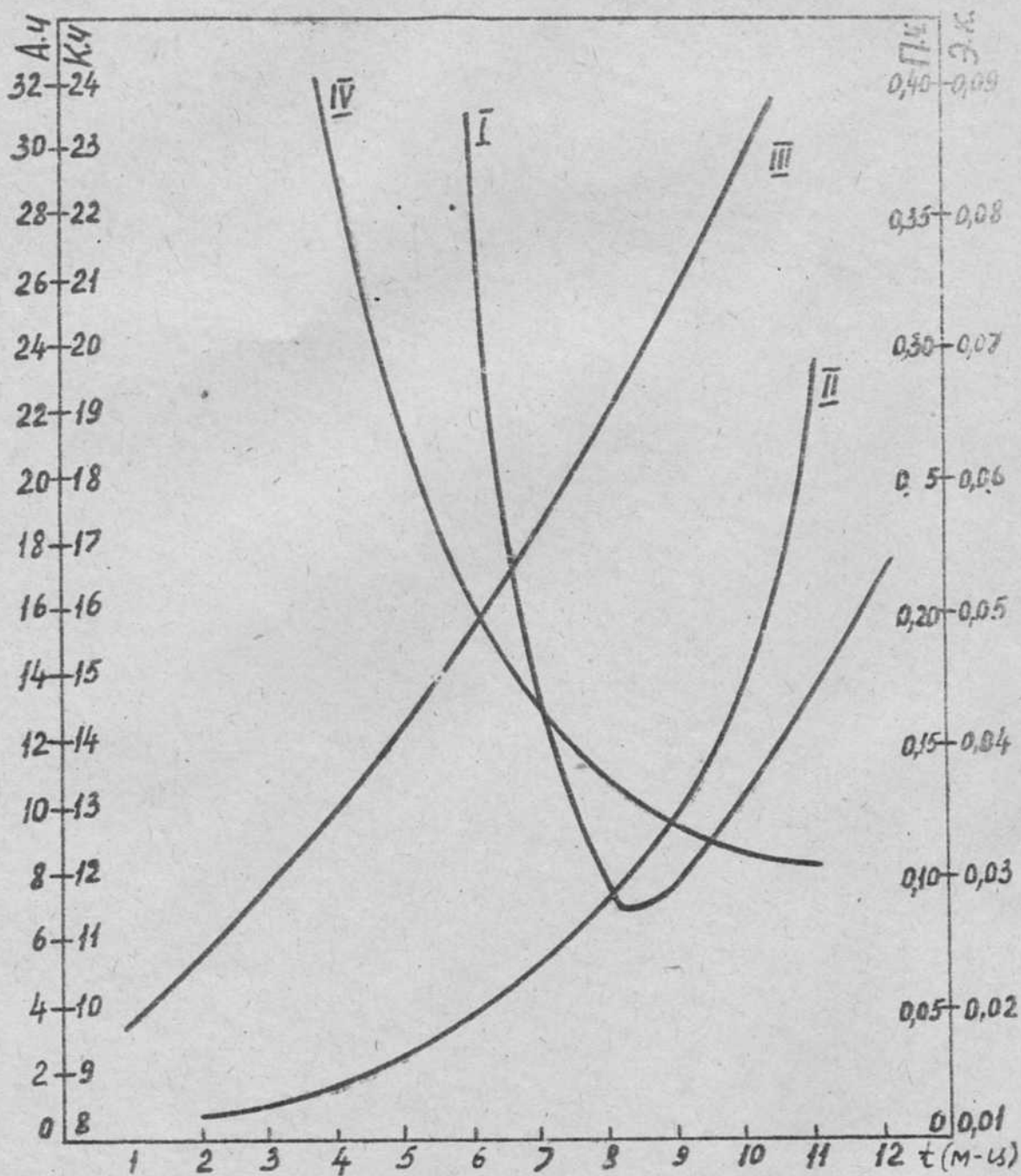


Рис. 18. Кинетические кривые изменения альдегидов (I), перекисных чисел (II), кислотных чисел (III), эпoxисоединений (IV) для пеляди восьмой партии.

малым изменением кислотного числа, особенно ярко это проявляется в IУ партии где жир наиболее слабо окислен.

По физико-химическим показателям жира тканей рыбы после IУ месяцев хранения можно заключить, что наименее окисленной является партия четвертая, характеризуемая наименьшим содержанием перекисей, альдегидов, кислот.

По содержанию перекисей в несколько лучшем состоянии чем остальные находятся III и У партии.

По поведению эпокисоэдинений и альдегидов близка к четвертой партии- третья; низкую кислотность имеют партии первая и вторая, хотя другие показатели свидетельствуют о большом содержании продуктов окисления в этих партиях.

Органолептические показатели и сопоставление органолептических и химических показателей

После 8 месяцев хранения была проведена дегустация всех партий рыбы. Дегустация проводилась комиссией в составе 16 человек. Органолептические показатели восьми партий рыбы по результатам этой дегустации приведены в таблице 8.

По органолептическим показателям лучшими оказались IУ и У партии, которые отнесены к I сорту.

Рыба партий III и УII отвечает 2 сорту. Остальные партии рыбы относятся к нестандартной, причем в УIII партии, отмечается посторонний медикаментозный запах и вкус, в связи с этим она, видимо, не является пищевой.

Сравнение органолептических данных с химическими показывает полное соответствие выводов относительно четвертой партии. Четвертая партия, выдержанная в спиртовом растворе ПА и заглази-

Органолептическая оценка качества пеля

Показатели:	Опытные партии			
	1	2	3	4
Внешний вид образца	Поверхность потускневшая, чешуя частично сбита, у части экземпляров легкое подкожное пожелтение, жабы коричневые без порока запаха.	Поверхность слегка потускневшая, незначительное пожелтение под кожей. Жабы — темные, красные, без постороннего запаха.	Поверхность слегка потускневшая, незначительное пожелтение под кожей. Жабы — темные, красные, запах свежей рыбы.	Поверхность слегка потускневшая, чешуя местами сбита, незначительное пожелтение под кожей. Жабы — красные, запах свежей рыбы.
Консистенция мяса	ослабевшая, брюшко дрябкое	один экземпляр имеет консистенцию слегка ослабевшую, остальные — плотную. Пленка выстилающая брюшную полость — целая.	плотная, пленка выстилающая брюшную полость — целая.	плотная, пленка выстилающая брюшную полость не нарушена
Бульон	мутный, запах слегка окислившегося жира и несвежей рыбы	мутный, без аромата свежей рыбы с незначительным привкусом окислившегося жира и горечи	прозрачный, легкий привкус и запах окислившегося жира	мутноватый, вкус свежей рыбы
Мясо после проварки	нарушена целостность кусков, консистенция мяса сухая, ощущается горечь, неприятный запах старой рыбы и окислившегося жира	куски целые, незначительный привкус горечи без аромата	куски целые, очень незначительный привкус горечи, консистенция суховатая	куски целые, консистенция сочная, вкус приятный свежей рыбы
Сорт	нестандарт	нестандарт	2	I

ди после 8-ми месячного хранения

5	6	7	8
Поверхность слегка потускневшая, чешуя местами сбита, незначительное пожелтение под кожей. Жабры—красные, запах свежей рыбы.	Поверхность пожелтевшая и потускневшая, имеется подкожное пожелтение, запах посторонний, кисловатый. Жабры—темные, запах несвежей рыбы.	Поверхность чистая, с незначительным потускнением, подкожного пожелтения нет. Жабры—темные, запах свежей рыбы.	Поверхность потускневшая, пожелтевшая, имеется пожелтение под кожей. Жабры—темного цвета, посторонний кисловатый запах.
плотная	слегка ослабевшая, пленка выстилающая внутреннюю поверхность нарушена	слегка ослабевшая, пленка, выстилающая брюшную полость, не нарушена	дряблая, концы реберных костей оголены
прозрачный, запах приятный, ароматный, свежей рыбы	мутный, запах свежей рыбы отсутствует, вкус неприятный	мутный, без аромата свежей рыбы, безвкусный	прозрачный, вкус и запах неприятный, медикаментозный
куски целые, мясо сочное, вкус и запах свежей рыбы.	куски целые, реберные кости оголены, консистенция сухая, жесткая, ощущается легкий привкус природного антиоксиданта	консистенция суховатая, жестковатая, вкус свежей рыбы	консистенция жесткая, сухая, крошащаяся, вкус несвойственной рыбе.
I	нестандарт	2	нестандарт

рованная водой оказывается самой хорошей как по органолептике так и по содержанию продуктов окисления. Она имеет самые малые перекисное, кислотное, карбонильное числа $-0,026\% \text{ I}_2$, 14 мг КОН на 1 г жира, 3,5 мг% коричневого альдегида, в то время как максимальное значение равны: $0,13\% \text{ I}_2$ для I партии, 19 мг КОН для VI, VII партий, 10 мг% коричневого альдегида для VIII, IX партий соответственно.

Через 8 месяцев хранения химические показатели остальных партий хуже согласуются с органолептическими показателями.

Изучение кинетики окисления жира

Параллельно с изучением влияния способа обработки на сохранность мороженой рыбы и оценки качества рыбы по физико-химическим показателям жира, нами проводились некоторые исследования процессов окисления рыбьего жира *in vitro*.

Во-первых, изучалась кинетика окисления рыбьего жира кислородом воздуха при комнатной температуре по накоплению перекисей, альдегидов и изменению УФ-спектров жира.

Во-вторых, выяснено влияние прополиса на окисляемость рыбьего жира, выделенного из рыбы второй пробы после 10-ти месяцев хранения.

В-третьих проведены некоторые исследования с целью изучения влияния температуры на процесс окисления рыбьего жира.

Опыты проводились следующим образом: из рыбы второй партии через 7 и 10 месяцев хранения, и из рыбы пятой партии через 6 месяцев хранения извлекался жир, описанным выше способом с

помощью хлороформа. Хлороформ отгоняли под вакуумом в токе азота, а полученный таким образом жир хранили при комнатной температуре в открытых бюксах одинакового диаметра. Через определенные промежутки времени из бюксов отбиралась проба, которая анализировалась на содержание перекисей альдегидов по стандартным методикам [42] и также записывался УФ-спектр раствора жира в изобутиловом или бутиловом спиртах в области 250-300 $m\mu$

В жир, выделенный из второй пробы после 10-ти месяцев хранения, добавляли спиртовый раствор прополиса в количестве 0,01% от веса жира, который хранили и анализировали аналогично соответствующей пробе без прополиса.

Результаты приведены в таблицах 9, 10, и рисунках 19-27.

На рис. 19 приведены кинетические кривые накопления перекисей и альдегидов в жире, выделенном из пеляди второй пробы через 7 месяцев хранения.

Из рисунка следует, что перекиси (кривая II) в пробе жира накапливаются вначале медленно, а затем быстро, что соответствует кинетике цепных вырожденных реакций.

Интересно, что альдегиды (кривая I) присутствуют в пробе даже при малых начальных концентрациях перекисей. С течением времени количество альдегидов в системе возрастает, причем скорость накопления перекисей вначале превосходит скорость накопления альдегидов, а затем начинает отставать от последней.

Таблица 9, в которой сравниваются периоды, в течение которых происходит увеличение перекисных и альдегидных чисел в два раза на разных стадиях окисления, подтверждает этот вывод.

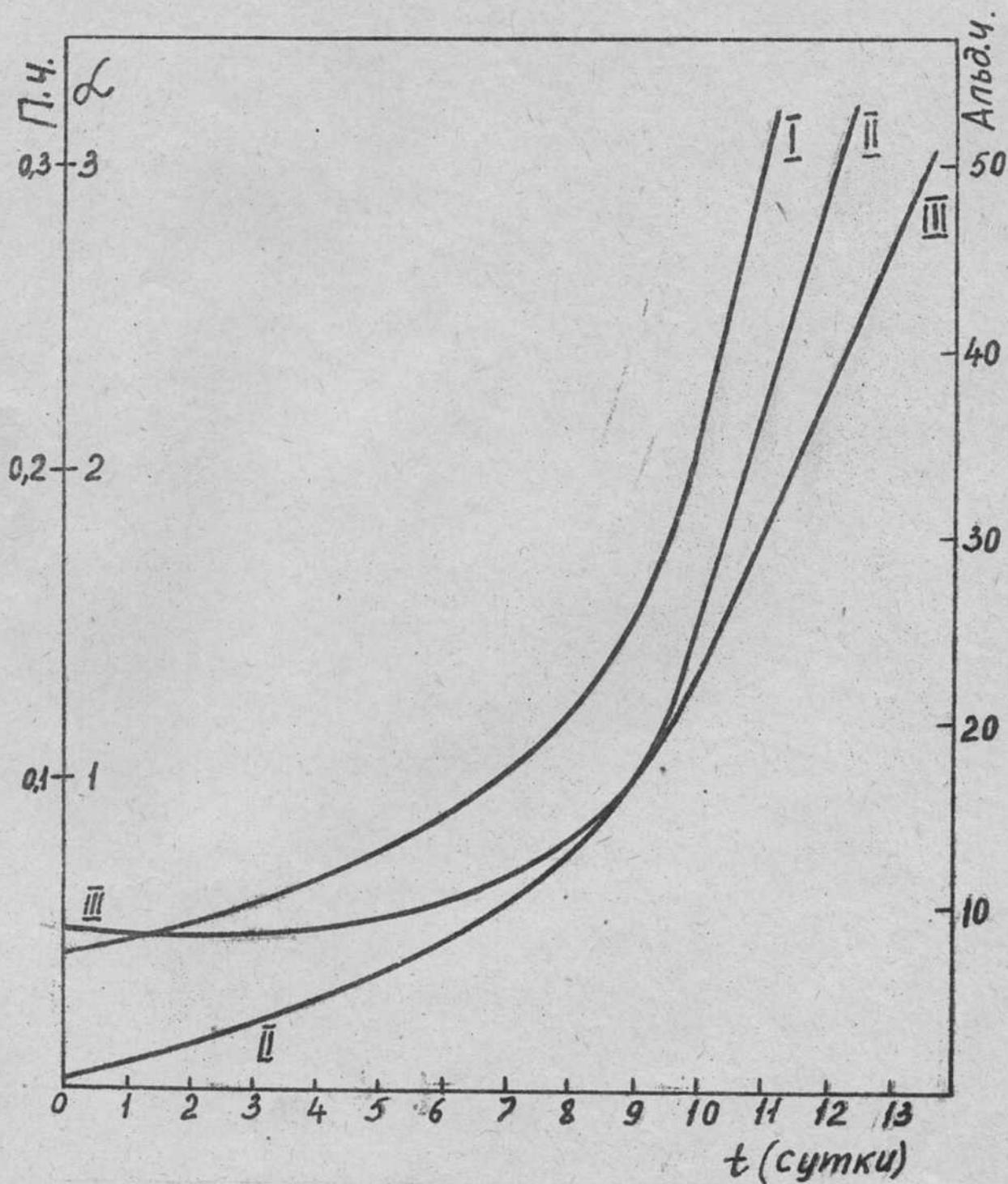


Рис. 19. Кинетические кривые окисления жира, выделенного из второй партии после 7-ми месячного хранения.

- I- накопление перекисей.
- 2- накопление альдегидов.
- 3- изменение α 272.

Таблица 9

Интервалы значений перекисей	Время в течение которого перекиси увеличиваются в 2 раза t (дни)	Интервалы значений альдегидов	Время, в течение которого альдегиды увеличиваются в 2 раза t (дни)
0,05-0,10	2,6	10-20	5,0
0,1-0,2	1,8	20-40	2,4
0,15-0,3	2,2	30-60	2,1

На рис. 20 приведены характерные кривые зависимости коэффициента погашения (α) растворов жира в бутиловом спирте от длины волны (λ) жира разных сроков хранения.

В первые дни хранения проявляется только хвост полосы в области от 250 до 300 $m\mu$. Нам, к сожалению, не удалось записать спектр от 220 $m\mu$ из-за поглощения используемого нами растворителя, но судя по спектру, в этой области можно ожидать максимум полосы. С течением времени увеличивается поглощение во всей области, а у 275-280 $m\mu$ начинает выявляться максимум, который становится все более отчетливым при увеличении срока хранения.

Коэффициент погашения (α) у 272 $m\mu$ непрерывно увеличивается. Зависимость α от времени хранения приведены на рисунках 19 (Ш), 21 (Ш) и 22 (Ш). Полосу у 272 $m\mu$ связывают с появлением в окисляющемся жире ненасыщенных альдегидов и кетонов [40, 41, 7]. Однако, по нашему мнению, этот вопрос далек от окончательного решения, поэтому представляет большой интерес обнаружения корреляций между характером изменения α и изменением альдегидов или перекисей. Мы пытались провести подобную корреляцию для 3-х проб жира, выделенного из пеляди на разных стадиях хранения. Из рис. 19 (I, II, III) очевидно, что качественно характер всех

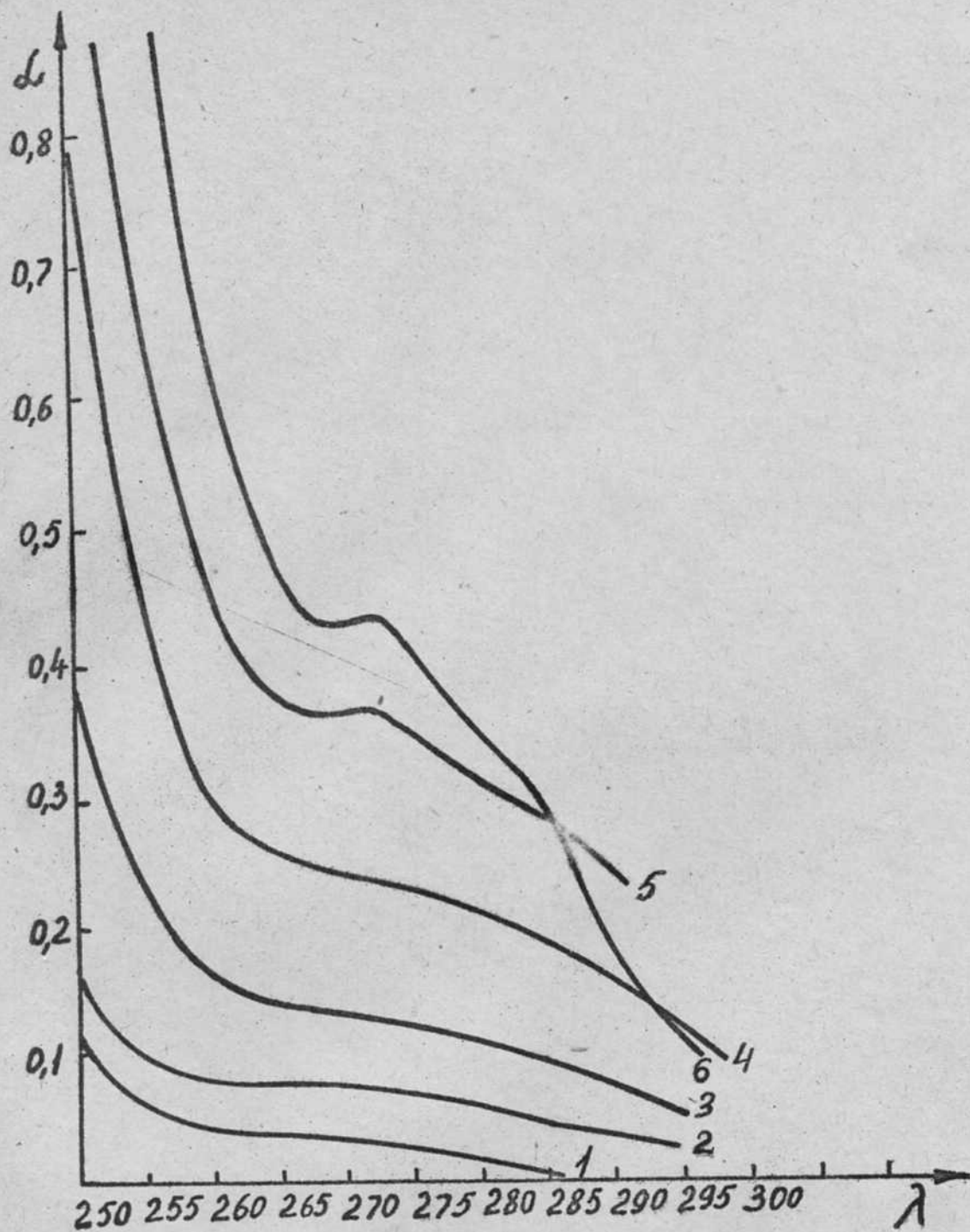


Рис.20. Кинетические кривые зависимости коэффициента погашения (d) растворов жира в бутиловом спирте от длины волны (λ) жира разных сроков хранения.

- 1 - в первые сутки.
- 2 - через сутки.
- 3 - через 9 суток.
- 4 - через 16 суток.
- 5 - через 23 суток.
- 6 - через 30 суток.

трех кривых очень близок. Попытки трансформации этих кривых показали, что кривые I и III можно трансформировать только на небольшом участке значений альдегидного числа (от 20 до 30) с коэффициентом трансформации 0,86. Кривые II и III не трансформируются во всей области и наилучшим образом совмещаются кривые накопления перекисей II и альдегидов I. Они параллельны всюду, за исключением области, которая характеризует переход к ускоренному накоплению перекисей и альдегидов (6-9 дней хранения). Следовательно соответствие между α_{272} и альдегидными числами наблюдается только в моменты ускоренного накопления альдегидов.

Анализ соответствующих результатов окисления более старого жира подтверждает наш первоначальный вывод.

На рис. 21 приведены кинетические кривые окисления жира, выделенного из пробы 2 после 10-ти месяцев хранения. Из рисунка очевидно, лучшее соответствие между изменением α_{272} и накоплением альдегидов, в то время как между α_{272} накоплением перекисей, а также между кривыми накопления альдегидов и перекисей соответствия нет. Окисление первоначально сравнительно свежего жира ($n_z = 0,030$), выделенного из пробы 5 после шести месяцев хранения не обнаруживает параллельности в изменениях α_{272} и альдегидов, в то время как характер изменения α_{272} соответствует изменению количества перекисей (рис. 22).

Направляется вывод о том, что поглощение у $272_{m\mu}$ только на глубоких стадиях можно приписывать поглощению карбональных соединений, а первоначально роста поглощения в этой области, видимо, обусловлен, увеличением поглощения в области $230-250_{m\mu}$ связанного с поглощением перекисей.

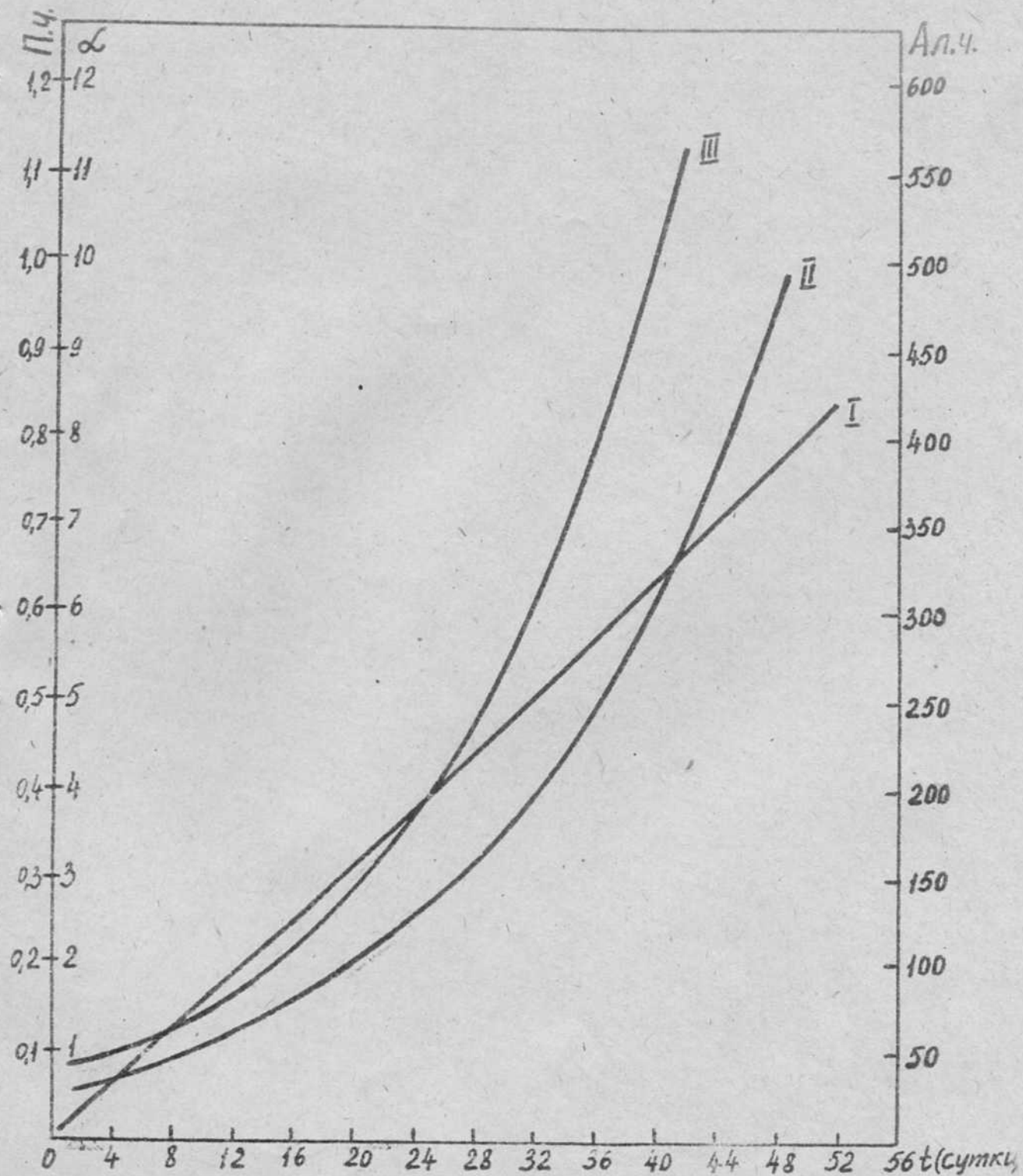


Рис.2I. Кинетические кривые окисления жира, выделенного из второй партии пеляди после 10 месяцев хранения.

- I - накопление перекисей.
- 2 - накопление альдегидов.
- 3 - изменение

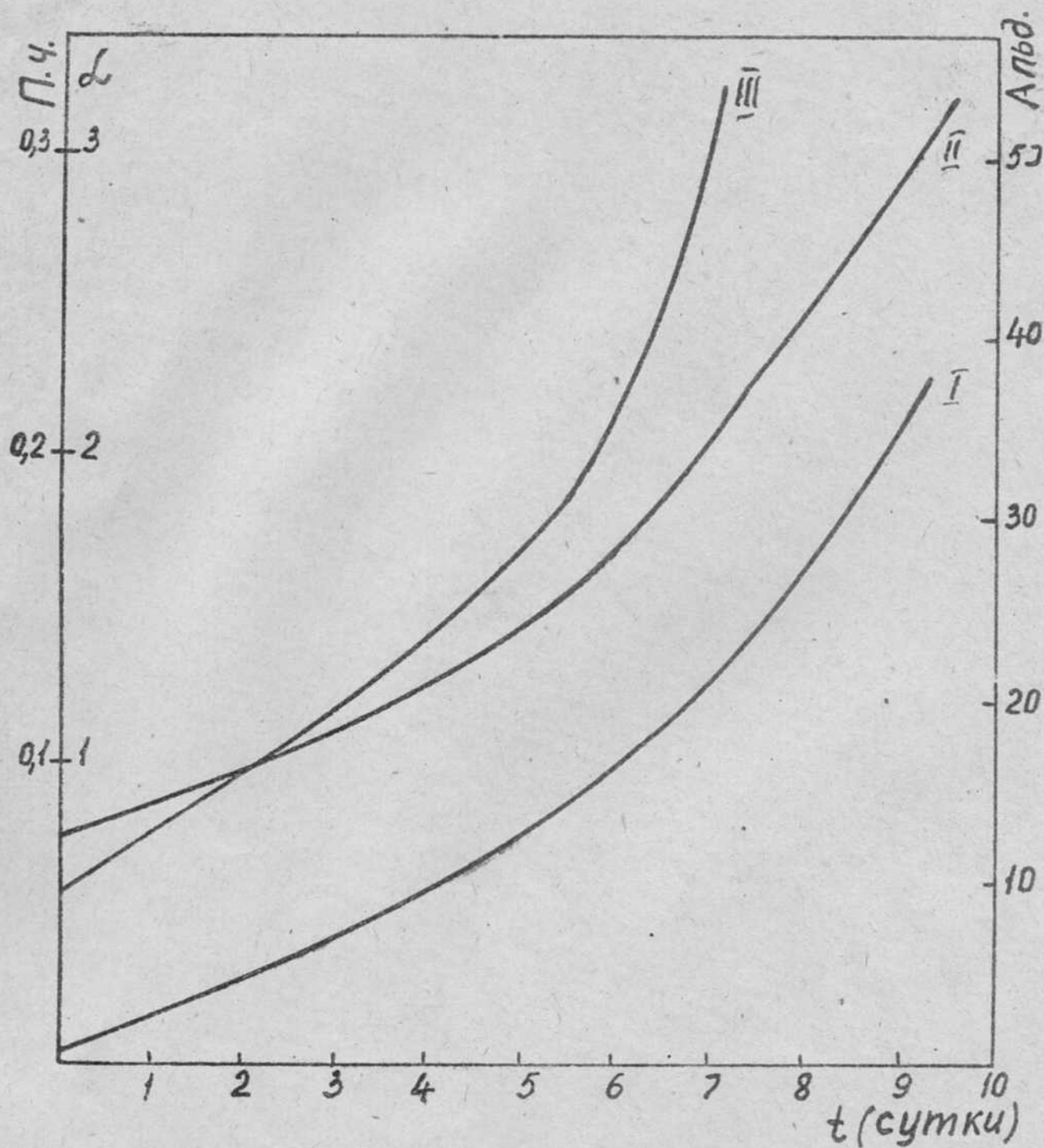


Рис.22. Кинетические кривые окисления жира, выделенного из пятой партии после 6-ти месяцев хранения.

- I - накопление перекисей.
- II - накопление альдегидов.
- III - изменение α .

В будущем следует проследить изменение спектра окисляющегося жира в области 230-250 $m\mu$ и обработать результаты с точки зрения возможности оценки качества жира и рыбы по УФ-спектрам.

Влияние растворов прополиса на окисление жира

В жир, извлеченный из пеляди после 10-ти месячного хранения был внесен прополис (твердый) в количестве 0,01% к весу жира. Жир хранился при комнатной температуре открытым. Оказалось, что прополис даже на глубоких стадиях окисления способен тормозить образование перекисей, период индукции оказался равным 30 дням, а затем началось усиленное накопление перекисей (рис. 23).

Аналогичная проба без прополиса содержала через 30 дней перекисей в 90 раз больше. Была определена эффективность ингибирования прополисом. Результаты представлены в таблице 10.

Таблица 10

п.з.	II			III			I		
	0,5			1,0			0,2		
	τ	$1/\tau$	$\frac{V_1}{V_2}$	τ	$1/\tau$	$\frac{V_1}{V_2}$	τ	$1/\tau$	$\frac{V_1}{V_2}$
Без прополиса	5	0,2	5,65	9,4	0,107	3,3	1,8	0,56	7,3
С прополисом	28	0,0354		31	0,0324		13	0,077	

Исходя из этих результатов можно сделать предварительный вывод о том, что прополис эффективно ингибирует окисление рыбьего жира не только свежего, но и частично окисленного. К сожалению мы не можем пока привести аналогичных данных для свежего жира, но эффект полученный для старого жира весьма интересен, т.к. боль

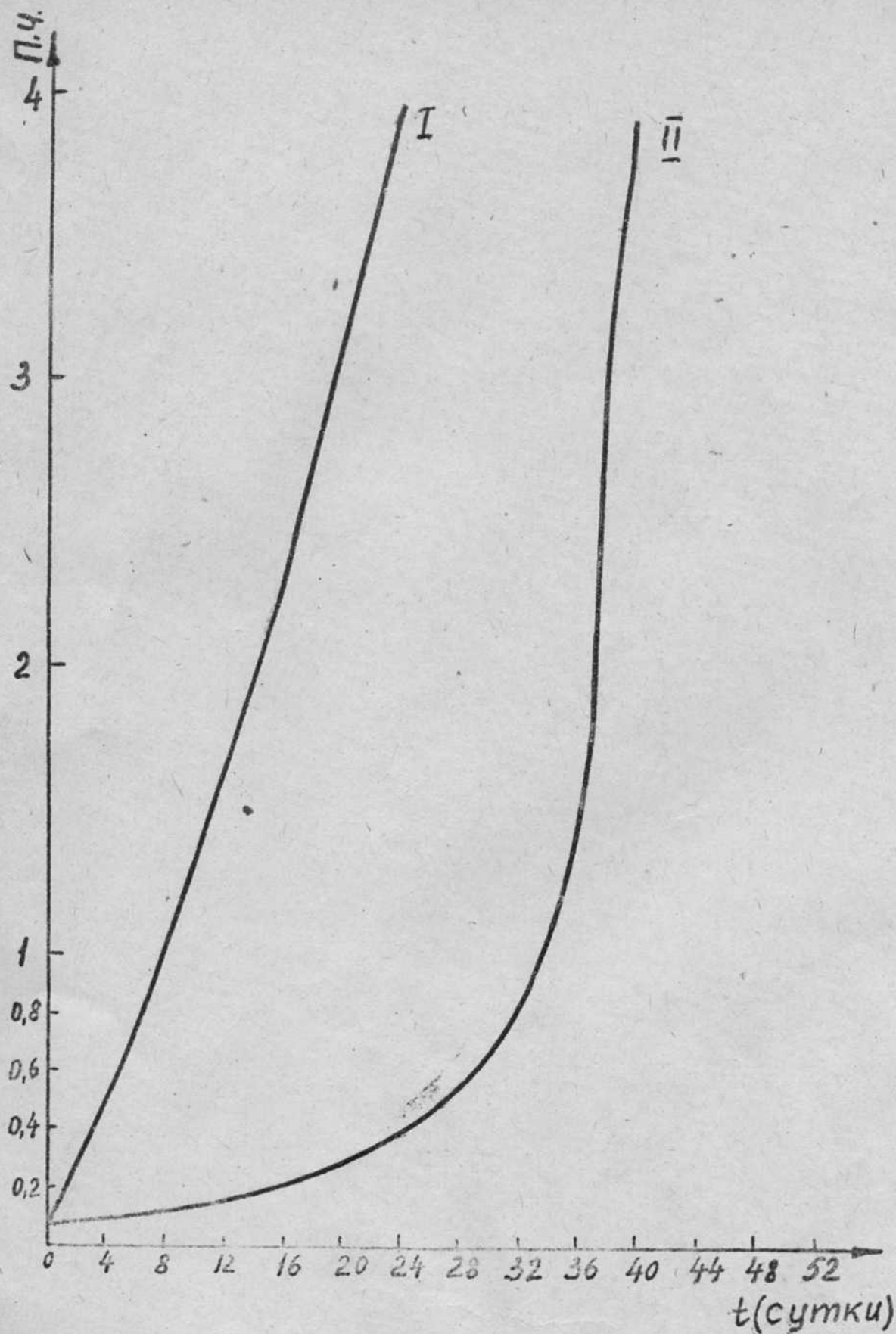


Рис.23. Кинетические кривые поглощения кислорода жиром пеляди.

I - жир без добавки.

II - жир с добавкой твердого прополиса.

шинство известных ингибиторов на глубоких стадиях окисления оказываются неэффективными.

Исследования в этом направлении необходимо продолжить.

Было также проведено определение поглощения кислорода в жире пелюди неизвестного срока хранения без добавок и с добавками 0,01% к весу жира прополиса в виде спиртового его раствора.

Оказалось, что прополис тормозит поглощение кислорода жиром. Период индукции равен примерно 15 дням (рис.24).

Сравнение различных способов внесения прополиса в жир, в виде спиртового и водного растворов, а также с добавками 0,01% (к весу) лимонной кислоты показало (рис.25), что эффективность прополиса мало зависит от способа внесения. Лимонная кислота оказывает только небольшой синергический эффект. Но эти данные лишь предварительные и требуют дальнейшего уточнения.

Влияние температуры на окисление рыбьего жира

Изучение кинетики самоокисления рыбьего жира является важной практической задачей. Энергия активации является характерной величиной для жира каждого вида рыб. Опыты для определения энергии активации и периода индукции ставились в термостатах при свободном доступе воздуха. Жир выдерживали при 9°, 30° и 50°C и через определенные промежутки времени определяли увеличение веса жира и накопление перекисного числа. На рис.26 приведены кинетические кривые окисления жира и зависимость перекисного числа от времени, а на рис.27 показана зависимость количества поглощенного кислорода от времени.

Из рис.26 (1,2,3) видно, что повышение температуры с 9° до 30°C увеличивает скорость накопления перекисей приблизительно в 7 раз.

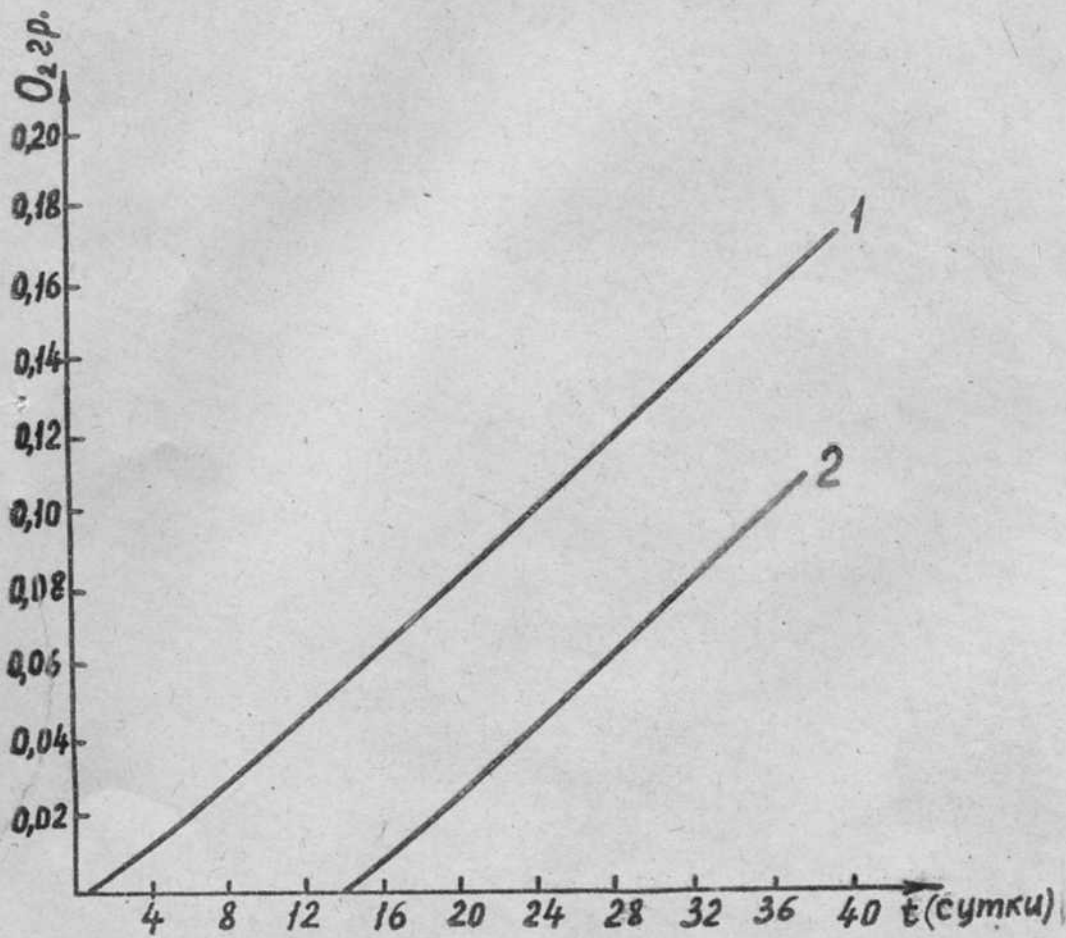


Рис.24. Кинетические кривые поглощения кислорода жиром пеляди.

1 - жир без добавки.

2 - жир с добавкой 0,01 % к весу жира спиртового раствора прополиса.

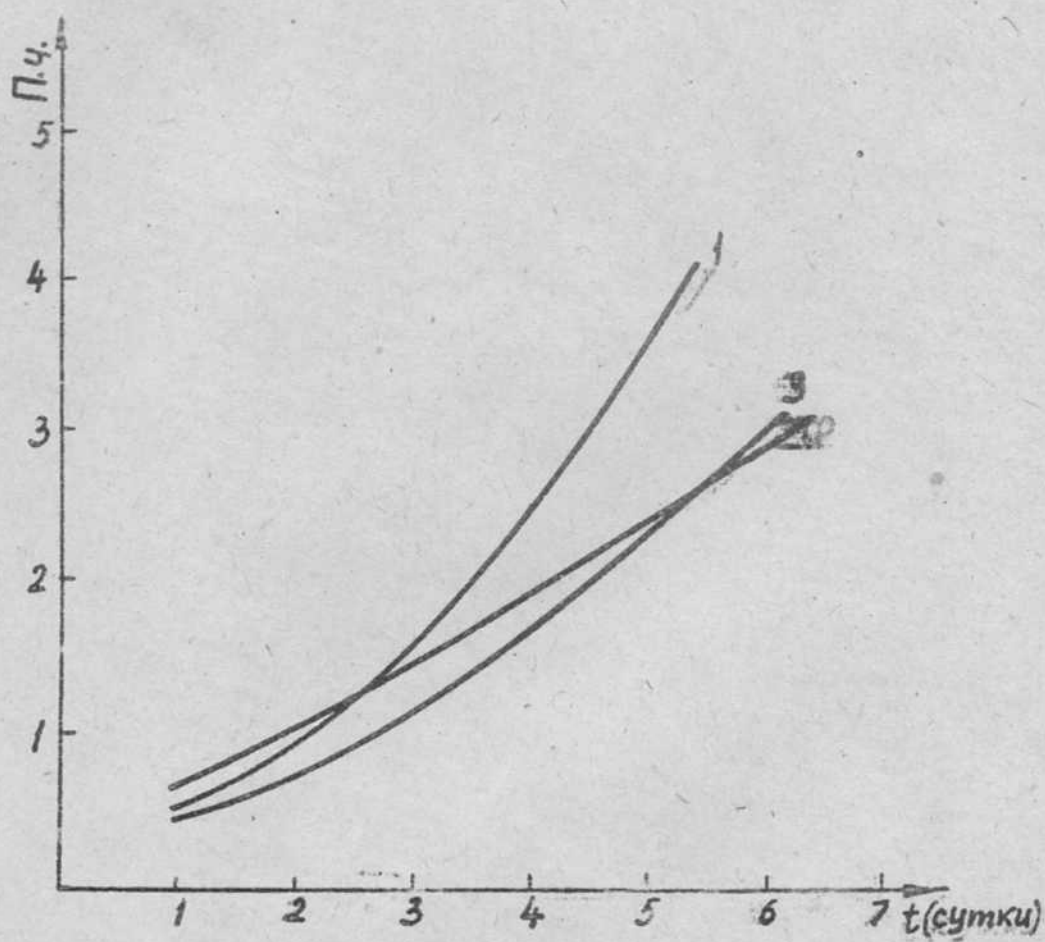


Рис. 25. Кинетические кривые поглощения ртути в шире пеняди, обработанном прополисом.

1 - спиртовой раствором.

2 - водный раствором.

3 - спиртовой раствором + лимонная кислота.

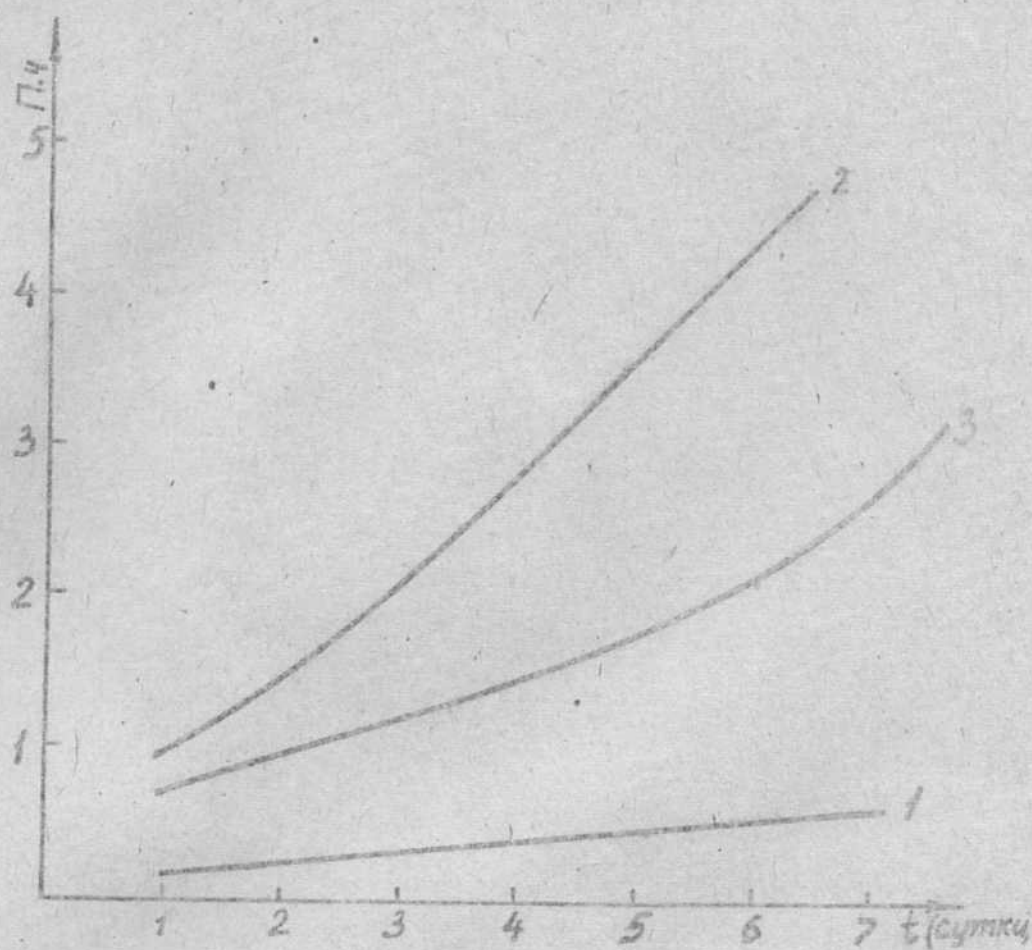


Рис. 26. Кинетические кривые накопления перекисного числа в жире пеляди при хранении его при разных температурах.

- 1 - при $t = 9^{\circ}\text{C}$.
- 2 - при $t = 30^{\circ}\text{C}$.
- 3 - при $t = 50^{\circ}\text{C}$.

Дальнейшее повышение температуры приводит к тому, что результирующая кинетическая кривая накопления перекисей (3) проходит между кинетическими кривыми 1 и 2. Такое явление может быть обусловлено одной из 2-х причин:

- 1) снижением накопления перекисей при высокой температуре;
- 2) увеличением скорости разложения перекисей во вторичные продукты.

Вероятнее последнее, подтверждением этому является увеличение скорости поглощения кислорода при увеличении температуры с 30° до 50°C . Скорость поглощения кислорода увеличивается в 2 раза при увеличении температуры на 20° (рис.25).

К данным приведенным на рис.27 (1,2,3) оказалось невозможным применить уравнение Аррениуса $[I]$. Но отрицательный результат в данном случае является весьма полезным. Изучая кинетику окисления биологических систем, подобных рыбьему жиру, необходимо тщательно подбирать условия, в которых может быть применимо уравнение Аррениуса, и возможно определить энергию активации. Для рыбьего жира интервал температур, применимых для расчетов по уравнению Аррениуса должен быть таким, чтобы вторичные процессы оказывали наименьшее влияние.

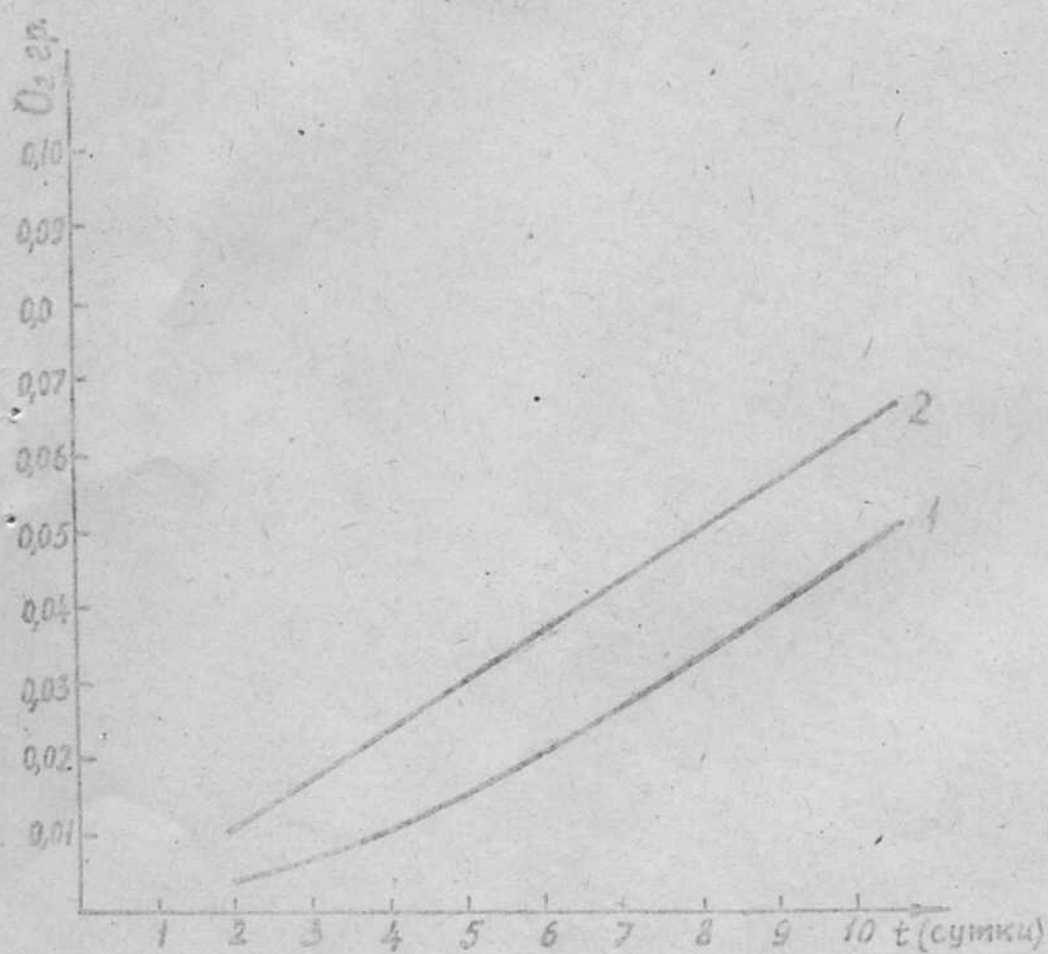


Рис. 27. Кинетические кривые поглощения кислорода жиром пелюды при разных температурах.

1 - при $t=30^{\circ}\text{C}$.

2 - при $t=50^{\circ}\text{C}$.

ВЫВОДЫ

1. В качестве антиокислителя для мороженой рыбы впервые использован прополис.

2. Разработан способ сохранения качества мороженой рыбы, основанный на обработке ее 0,01% (к весу рыбы) раствором прополиса.

Оформляется заявка на изобретение Комитету по делам изобретений и открытий при Совете Министров СССР.

3. Исследования продолжить в следующих направлениях:

а) нахождения оптимальных условий обработки рыбы прополисом для увеличения сроков хранения мороженой рыбы;

б) применения прополиса для стабилизации рыбьего и других жиров;

в) возможности оценки качества рыбы по физико-химическим показателям жира.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н.М.Эмануэль, Ю.Н.Лясковская. Торможение процессов окисления жиров. Пищепромиздат, М(1961).
2. Б.А.Голланд, Н.А.Петров. Повышение стойкости жиров и жиродержащих продуктов. Пищепромиздат, М(1958).
3. *Fish oils* под редакцией *Stansby M.E*(1963).
4. В.И.Печатина. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. Калининград(1967).
5. Г.С.Христоферсен. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. М(1967).
6. И.Н.Лазаревский. Отчет ВНИРО(1955).
7. Р.Р.Переплетчик, И.Я.Клейменов. Отчет ВНИРО (1956).
8. Р.Р.Переплетчик. Отчет ВНИРО(1957).
9. Я.В.Микулич, А.Р.Мякша. Рыбное хозяйство, № 2(1957).
10. Р.Р.Переплетчик. Научно-техническая информация № 15/19(1952).
11. Л.П.Миндер, Л.А.Любавина. Отчет ПИПРО.(1959).
12. А.Р.Мякша, А.Р.Халина. Отчет ТИПРО(1962).
13. Р.Р.Переплетчик, Т.А.Кордубан. Труды ВНИРО, т. ⁶³43, стр. 50(1967).
14. Б.Н.Тютюнников. Химия жиров. Издательство "Пищевая промышленность", М., (1966).
15. *R. J. Stopf, B. F. Daubert. J of the Am. Oil chem. soc. 27, 374 (1950)*
16. *A. J. Schepartz, B. F. Daubert. J of the Am. Oil chem soc. 27, 367. (1950)*
17. *A. B. Knight, C. R. Eddy, D. Swern. J of the Am. Oil chem. soc. 24, 127 (1947)*
18. *Columbic, B. F. Daubert. Food Industries, 19, 1074. (1947)*

19. H. Y. Terold, Edwards, A. N. Damick, M. M. Boggs.
Ind. and Eng. chem. 38, 1079 (1946)
20. M. Y. Davies, E. Gill. *J of the soc. of chem. Ind.* 55, 141-7.
(1936)
21. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. АН СССР, М (1959).
22. Н. М. Эмануэль, Е. Г. Денисов, З. К. Мейзус. Ценные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. Издательство наука. М (1965).
23. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Л. К. Обухова, Н. М. Эмануэль. Успехи химии. 26, 416 (1957).
24. E. H. Farmer, D. A. Sutton. *J chem Soc.* 119 (1943).
25. E. H. Farmer, H. P. Koch, D. A. Sutton. *J chem Soc.* 541 (1943)
26. E. H. Farmer, G. F. Bloomfield, A. Sundralingam, D. A. Sutton
Trans Farad Soc. 38, 348. (1942)
27. Отчет (промежуточный) СибНИИРХа (1967). Применение антиокислителей и защитных покрытий для замораживания и хранения мороженой рыбы в условиях Сибири.
28. D. H. Saunders, C. Ricciuti, D. Swern. *J Am. Oil chem Soc.*
32, 79 (1955)
29. Н. Брочерхофф. *J Lipid Research*, 6, 10-15. (1965)
30. Н. Брочерхофф, R. G. Ackman, R. J. Hoyle. *Arch. Biochem. Biophys.* 100, 9-12. (1963)
31. Н. Брочерхофф, R. J. Hoyle. *Arch. Biochem. Biophys.*
102, 452-455. (1963)
32. Ф. М. Ржевская. Труды ВНИРО, ⁶³43, 41 (1967).
33. И. В. Кизеветтер. Масложировая промышленность, № II, 38 (1968).
34. Ф. М. Ржевская, К. А. Мрочков. Труды ВНИРО, 43, 9 (1967).
35. Н. Дроздов, Н. Машеранская. Мясная индустрия, 3, 50 (1954).

36. Руководство по методам исследования в масло-жировой промышленности под редакцией В.П.Ржехина и А.Г.Сергеева, I, 988 (1967).
37. В.П.Ржехин. Доклад по совокупности работ на соискание ученой степени доктора технических наук. М (1964).
38. R. D. Sinnhuber. *Food Research*, 23, 6, 626 (1958)
39. H. Schmidt, *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 2, 127 (1959)
40. А.Н.Миронова. Труды ВНИИЖ, в. 20, 90 (1960).
41. А.Н.Миронова. Сб. Молекулярная спектроскопия. Издательство ЛГУ, 82 (1960).
42. А.А.Лазаревский. Техно-химический контроль в рыбообрабатывающей промышленности. Пищепромиздат (1958).
43. E. Einse, H. S. Olcott, M. E. Stansby. *Com. Fisheries Rev.* 19, 5A, 35-37 (1957)
44. G. A. Harris, H. S. Olcott. *Amer. Oil Chem Soc.* 43, 11-14. (1966)
45. W. D. Lundberg. I (1961) New York.
46. H. S. Olcott. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 35, 597-599 (1958)
47. S. Otani et al. *Bull. Japan Soc. Sci. Fisheries* 19, 947 (1959)
[ум no 13]
48. H. S. Olcott, E. Einset. *J. Am. Oil Chem Soc.* 35, 159. (1958)
49. H. S. Olcott, J. Van der Veen. *J. Food Sci.* 28, 313-315. (1963)
50. М.С.Шипалов, С.А.Бурнашова. Получение концентратов витамина Е методом молекулярной дистилляции и антиокислительного действия на препараты витамина А. Биохимия, 20, выпуск 2 (1955)
51. К.Г.Гаптрахимова. Прополисотерапия сельскохозяйственных животных, больных некробациллезом. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата ветеринарных наук. Казань (1955).

52. Н. Топорова, К. Топорина. Опыт лечения панарициума нектобактериального происхождения у крупного рогатого скота мазью пчелиного клея. Ученые записки Казанского государственного ветеринарного института им. Н. Э. Баумана, № 60 (1953).
53. П. С. Щербина. Пчеловодство. Сельхозиздат, М (1958).
54. Л. Э. Захаров, С. Н. Лопатников, Б. Н. Шванвич. Пчела и пчеловодство Приволжское книжное издательство (1964).
55. Пчела и здоровье человека. Под общей редакцией профессоров Т. В. Виноградовой и Г. П. Зайцева. Россельхозиздат, М. 1966.
56. В. М. Пиульская. Экспресс-метод экстрагирования жира из жировой ткани. Мясная индустрия СССР, № 1, 9-10 (1958).
57. Робертс Дж. Касерно М. Основы органической химии, I, 45.

ПРОТОКОЛ

дегустационной комиссии, состоявшейся при Сибирском научно-исследовательском институте рыбного хозяйства

12 апреля 1968 г.

Присутствовали:

- | | |
|--|---|
| 1. Директор Сибирского научно-исследовательского института рыбного хозяйства | т. Петкевич А.Н. |
| 2. Заместитель директора по научной части СибНИИРХа | т. Воинов Н.П. |
| 3. Зав. лабораторией экономики СибНИИРХа | т. Войт Н.А. |
| 4. Зав. лабораторией гидрохимии и гидробиологии СибНИИРХа | т. Юхнева В.С. |
| 5. Зав. лабораторией рыбоводства и акклиматизации рыб | т. Даниленко Л.А. |
| 6. Начальник отдела обработки рыбы Сибупррыбпрома | т. Гайдамак Т.С. |
| 7. Гл. технолог Сибупррыбпрома | т. Елесин А.С. |
| 8. Ст. инспектор Тюменского управления Госторгинспекции по качеству | т. Вронская М.А. |
| 9. Зав. лабораторией Тюменского рыбоза вода | т. Лихотинская К.Г. |
| 10. Ст. инженер института Гипрорыбфлот | т. Ганцке В.К. |
| 11. Зав. лабораторией технологии рыбных продуктов СибНИИРХа | т. Алтуфьева К.А. |
| 12. Ст. научные сотрудники лаборатории технологии СибНИИРХа | т. Соколова О.М.
т. Перминова Л.Е.
т. Роцектаева А.В. |
| 13. Мл. научные сотрудники лаборатории технологии СибНИИРХа | т. Самбиндалов К.С.
т. Загваздина Г.С.
т. Винокурова Г.К. |

На дегустацию представлены восемь образцов мороженой пеляди, подвергнутых обработке различными антиокислителями и укупоренные в полиэтилен - целлофановую пленку. Пелядь, выловленная в районе приемного пункта Халасбургер Аксарковского рыбозавода в период с 6 по 16 августа 1967 года, заморожена в помощью скороморозительного аппарата СА на Салехардском комбинате при температуре воздуха минус 25-28°C. Образцы самолетом перевезены в Тюмень, где хранились в течение 8-ми месяцев на холодильнике Хладокомбината при температуре воздуха минус 11-14°C.

Цель дегустации - определение качества, образцов и возможность их дальнейшего использования для обработки (консервирования, кулинарии, изготовления консервов).

Проба I - контроль. Выловленная рыба после мойки в охлажденной льдом воде в течение 16,5 часов находилась в 2 % охлажденных тузлуках при температуре минус 2° - 0°C; заморожена в течение 7 часов, уложена по 11-12 штук в двенадцать бумажных пакетов, которые укупорены в картонные рыбные ящики с заполнением пустот между пакетами сухим опилом.

Внешний вид образца : поверхность потускневшая. Чешуя частично сбита, у части экземпляров легкое подкожное пожелтение.

Жабры - коричневые без порочащего запаха.

Консистенция мяса - ослабевшая, брюшко дряблое пропревшее.

Б у л ь о н - мутный, запах слегка окислившегося жира и несвежей рыбы.

Мясо после проварки : нарушена целостность кусков, консистенция мяса сухая, ощущается горечь, неприятный запах старой рыбы и окислившегося жира.

Проба 2 - рыба глазированной водой. Выловленная рыба обрабатывалась аналогично первой пробе, но после заморозки дважды глазировалась водой. Вес глазури составил 3,69 % от веса мороженой рыбы.

Внешний вид - поверхность слегка потускневшая, незначительное пожелтение под кожей.

Жабры - темно-красные без постороннего запаха.

Консистенция мяса - один экземпляр из трех имеет консистенцию мяса слегка ослабевшую, остальные 2 экземпляра - плотную. При потрошении пеляди, пленка выстилающая брюшную полость - целая.

Бульон - мутный, без аромата свежей рыбы с незначительным привкусом окислившегося жира и горечи.

Мясо после проварки - куски целые, незначительный привкус горечи, без аромата.

Проба 3 - рыба, обработанная спиртовым раствором природного антиокислителя. Выловленная рыба после мойки, выдерживалась в течение 11,5 часов в 2 % охлажденном тузлуке, в который добавлялся спиртовой раствор природного антиокислителя из расчета 0,4 г ПА на 1 кг рыбы. После замораживания рыба упаковывалась способом аналогичным первой пробе.

Внешний вид : поверхность слегка потускневшая, незначительное пожелтение под кожей.

Жабры : темно-красные, запах свежей рыбы.

Консистенция мяса - плотная, пленка выстилающая брюшную полость - цельная.

Бульон - прозрачный, легкий привкус и запах окислившегося жира.

Мясо после варки-куски целые, очень незначительный привкус горечи, консистенция суховатая.

Проба 4 — рыба, обработанная спиртовым раствором природного антиокислителя, глазированная водой. Рыба обрабатывалась аналогично третьей пробе, только после замораживания дважды глазировалась водой. Вес глазури составил 3,79 % веса мороженой рыбы.

Внешний вид : незначительное потускнение поверхности; чешуя местами сбита; очень незначительное подкожное пожелтение.

Жабры : красные, с запахом свежей рыбы.

Консистенция мяса — плотная, пленка выстилающая брюшную полость не нарушена.

Б у л ь о н — мутноватый, вкус свежей рыбы.

Мясо после варки—куски целые, консистенция сочная, вкус приятный свежей рыбы.

Проба 5 — рыба укупоренная в двойные полиэтиленовые пакеты под вакуумом.

Целядь, после 14 часового выдерживания в 2 % охлажденных тузлуках, освобождалась от слизи путем мойки в охлажденной льдом воде и после стечки закладывали по 5-6 экземпляров в пакеты из полиэтилен-целлофана. Два малых пакета закладывали в пакет большой емкости. Пакеты запаивали утюгом и вакуумировали насосом Камовского. После запаивания рыба в пакетах замораживалась обычным способом. Запаивание и вакуумирование осуществлялось в мясницком помещении с повышенной влажностью в течение 7 часов.

Внешний вид — поверхность рыбы имеет незначительное потускнение с легким подкожным пожелтением;

Жабры — красные, запах свежей рыбы.

Консистенция — плотная.

Б у л ь о н — прозрачный, запах приятный, ароматный, свежей рыбы.

Мясо после варки—сочное, вкус и запах свежей рыбы.

Проба 6 - рыба, опрысканная спиртовым раствором природного антиокислителя. Рыба этой пробы обрабатывалась аналогично первой. Отличие заключается в том, что перед замораживанием на каждый экземпляр рыбы пульверизатором наносили 3,5 % спиртовый раствор природного антиокислителя из расчета 10 мл раствора на каждый экземпляр рыбы.

- Внешний вид** - поверхность рыбы пожелтевшая и потускневшая, имеется подкожное пожелтение, запах посторонний, кисловатый.
- Жабры** - цвет - темный, запах несвежей рыбы.
- Консистенция мяса** - слегка ослабевшая, целостность пленки, выстилающей внутреннюю поверхность, нарушена.
- Бульон** - мутный, запах свежей рыбы отсутствует, вкус неприятный.
- Мясо после проварки** - консистенция сухая, жесткая, вкус свежей рыбы отсутствует, ощущается легкий привкус природного антиокислителя. Куски целые, реберные кости оголены.

Проба - 7 - рыба, обработанная водным раствором природного антиокислителя.

Пробу обрабатывали аналогично третьей, но вместо спиртового раствора ПА в охлажденный 2 % тузлук добавлялся раствор ПА из расчета 0,2 г ПА на 1 кг рыбы. Рыба в этом растворе выдерживалась в течение 14 часов.

- Внешний вид** - поверхность чистая с незначительными потускнением, подкожного пожелтения нет.
- Жабры** - цвет темный, запах свежей рыбы.
- Консистенция мяса** - слегка ослабевшая, пленка, выстилающая брюшную полость, не нарушена.
- Бульон** - мутный, без аромата свежей рыбы, безвкусен.

Мясо после проверки - консистенция суховатая, жестковатая, вкус свежей рыбы.

Проба 8 - рыба, обработанная спиртовым раствором смеси антиокислителей из расчета 0,05 г бутилгидрокситолуола 0,05 г бутилгидроксианизола с добавлением 5 г лимонной кислоты на 1 кг рыбы.

- Внешний вид - поверхность потусневшая, пожелтевшая; под кожей пожелтение.
- Жабры - темного цвета, с посторонним кисловатым запахом.
- Консистенция мяса - дряблая, концы реберных костей оголены.
- Бульон - прозрачный, вкус и запах неприятный, медикаментозный.
- Мясо после проверки - консистенция жесткая, сухая, крошащаяся, вкус несвойственный рыбе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Рыба проб 4 и 5 по качеству отвечает требованиям первого сорта, имеет хорошие вкусовые качества.
2. Рыба проб 3,7 по качеству отвечает требованиям второго сорта.
3. Рыба проб 1,6 имеет ослабленную консистенцию мяса, при варке привкус окислившегося жира; пищевая, нестандартная.
4. Рыба пробы 8, имеющая дряблую консистенцию; пищевая, нестандартная.

Подписи:

Директор СибНИИРХа	А.Петкович
Зам.директора СибНИИРХа	Н.Вотинов
Зав.лабораторией экономики СибНИИРХа	Н.Войт
Зав.лабораторией гидрохимии и гидробиологии СибНИИРХа	В.Юхнова
Зав.лабораторией рыбоводства и акклиматизации рыб СибНИИРХа	Л.Даниленко

Ст. инспектор Тюменского управления
Госторгинспекции по качеству товаров - см. примечание М. Вронская

Нач. отдела обработки рыбы
Сибупррыбпрома - Т. Гайдамак

Гл. технолог Сибупррыбпрома - А. Елесин

Зав. лабораторией Тюменского
рыбозавода - К. Лиховинская

Ст. инженер института
Гипрорыбфлота - В. Ганцке

Зав. лабораторией технологии
обработки рыбы СибНИИРХа - К. Алтуфьева

Ст. научные сотрудники лаборатории
технологии обработки рыбы СибНИИРХа - О. Соколова
Л. Перминова
А. Рощектаева

Мл. научные сотрудники лаборатории
технологии обработки рыбы СибНИИРХа - К. Самбиндалов
Г. Загваздина
Г. Винокурова

Примечание: Рыбы, проб 1, 6, 8 относятся к нестандартной,
а пищевая она, или нет - решают органы саннадзора.

Ст. госинспектор
Тюм. Обл. Упр. ГТИ - М. Вронская

Верно :

М.П.