

КОПЧЕНИЕ

ПИЩЕВЫЕ ДОСТОИНСТВА РЫБЫ БЕЗДЫМНОГО ХОЛОДНОГО КОПЧЕНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ФИТОДОБАВОК

Канд. техн. наук О.Я. Мезенова, Н.Ю. Кочелаба –
Калининградский государственный технический
университет

При разработке новых технологий пищевых рыбных продуктов основными критериями являются биологическая ценность и безопасность изделий. Применение в копчении бездымных коптильных сред вместо традиционного дыма дает возможность получить продукцию, отвечающую данным показателям. Однако имеющиеся технологии не лишены недостатков, а ограниченное количество отечественных коптильных сред не способствует значительному изменению качества продуктов.

К сожалению, в технологии пищевых рыбных продуктов натуральные фитодобавки используют крайне ограниченно. В традиционном копчении, например, применяют только древесину, причем в процессе пиролиза идет разрушение всех термостабильных субстанций. Хотя известно, что многие растения содержат в своем составе большое количество биологически активных соединений (витамины, минеральные, дубильные вещества, фитонциды, флавоноиды, эфирные масла, органические кислоты и др.).

Исследования по изучению биологической ценности и безопасности рыбы новой технологии бездымного копчения, использующей фитодобавки в измельченном виде, проводили на балтийском леще и коптильном препарате ВНИРО, в состав которого при экстракции перешли натуральные компоненты плодов можжевельника, цветов ромашки, календулы, липы и листьев мяты.

Полученные композиции являлись базовыми для солевого раствора, в котором осуществляли посол филе леща. Последующее обезвоживание рыбы до 60 % влагосодержания в тканях позволило получить готовую продукцию, обладающую свойствами дели-

катесной. Сенсорная оценка образцов показала разнообразие оттенков цвета копченого леща и наличие характерной сбалансированной вкусоароматической гаммы, что позволило сделать заключение о повышении качества такой продукции относительно традиционной.

Химические исследования филе леща холодного копчения выявили его пищевые достоинства по качественному составу жирных кислот (ЖК) в липидах, содержанию полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) и накоплению биогенных аминов (БА).

Известно, что полиеновые кислоты алифатического ряда, которыми богаты липиды рыб, выполняют важные функции в организме человека: являются биокатализаторами, предшественниками гормонов, ферментов, простагландинов, принимают участие в клеточных биоэнергетических процессах, обладают антибактериальной и противоопухолевой активностью. Однако из-за высокого содержания ненасыщенных связей они наиболее чувствительны к окислению.

Доказано, что ряд коптильных компонентов обладает высокими антиоксидативными свойствами. Многие растения также содержат в своем составе вещества-антиоксиданты, флавоноиды, эфирные масла, органические кислоты и др. Следовательно, при внесении фитодобавок возникает потенциальная возможность усиления синергических свойств модифицированных жидких коптильных сред (ЖКС).

Жирные кислоты (ЖК) в липидах рыбы определяли путем прямого выделения липидной фракции из мышечной ткани петролейным эфиром с последующим их определением методом газовой капиллярной хроматографии. Результаты анализа приведены



в табл. 1. Среди насыщенных жирных кислот (НЖК) в филе леща были обнаружены лауриновая, миристиновая, пентадекановая, пальмитиновая, маргариновая, стеариновая, арахидоновая и бегоновая кислоты; мононенасыщенных (МНЖК) – миристолеиновая, пальмитолеиновая, олеиновая, элаидиновая и гадолеиновая кислоты; полиненасыщенных (ПНЖК) – линолевая, октадиеновая, линоленовая, октадекатетраеновая, эйкозоди- и пентаеновая, арахидоновая, докозопента- и гексаеновая кислоты.

Анализ полученных данных позволил выявить тенденцию к увеличению ННЖК, особенно ПНЖК, в липидах леща, приготовленного на базе модифицированных коптильных сред с фитодобавками. Так, если в контрольных образцах сумма ПНЖК составила (% от суммы ЖК) 19,7 % (филе без копчения) и 21,4% (филе с препаратом ВНИРО), то в экспериментальных образцах этот показатель колебался в диапазоне 23–28,8 % (в среднем 25,9 %).

Таблица 1

Известно, что биологическая активность ПНЖК определяется местом расположения двойных связей и пространственной конфигурацией молекулы относительно этих двойных связей. Наибольшей активностью обладают цис-изомеры, у которых первая двойная связь находится между третьим и четвертым (ЖК ω3 семейства), шестым и седьмым атомами углерода (ЖК ω6 семейства) от конечной метильной группы.

Из данных табл. 1 следует, что введение фитодобавок в ЖКС способствует росту абсолютного содержания биологически активных ЖК ω3 семейства в липидах копченого леща. Например, в образцах с добавками из цветов ромашки, листьев мяты, плодов можжевельника сумма ЖК ω3 семейства (% от суммы ЖК) составила соответственно 18,3; 16,8; 16,7 %, в контрольных – 12,4 и 13,7 %.

Установлено также значительное превышение рекомендуемой нормы по соотношению ПНЖК и НЖК (0,30 %) во всех исследованных образцах, особенно с фитодобавками (0,71–1,0 %), что на 23–36 % выше, чем в контрольных пробах (0,55; 0,66 %).

Вопрос безопасности готовой продукции по содержанию ПАУ, опасных канцерогенных соединений остается в копчении всегда актуальным. К настоящему времени в составе копильного дыма идентифицировано около 50 ПАУ, в том числе агенты высокой (бенз(а)пирен, дибенз(а, h)антрацен), средней (бенз(б)флуорантен) и слабой (бенз(а)антрацен, хризен, индено(1,2,3-с, d)пирен) канцерогенной активности. Доказано, что по сравнению с дымом их накопление в жидких препаратах значительно меньше.

Определение ПАУ в модифицированных ЖКС методом высокоэффективной жидкостной хроматографии показало полное отсутствие всех вышеперечисленных соединений, а также антрацена, флуорантена, бенз(к)флуорантена, бенз(а, h, i)перилена. Были обнаружены только флуорен на уровне 0,001–0,02 мкг/кг, фенантрен – 0,001–0,046 мкг/кг и пирен 0,03–4,27 мкг/кг.

Содержание бенз(а)пирена в филе леща холодного копчения находилось в пределах от 0,02 до 0,06 мкг/кг, что в 20–50 раз меньше принятой в РФ нормы (не более 1 мкг/кг).

Практически неисследованным в технологии копчения остается вопрос накопления в рыбных изделиях БА, также относящихся к группе контаминантов. В отечественной литературе присутствуют данные только по содержанию в готовой продукции гистамина, верхний предел которого регламентирован (100 мкг/кг), причем лишь для некоторых видов рыб (макрелевые, тунцовые). Количественное присутствие путресцина, кадаверина, тирамина, спермидина и спермина в отечественных пищевых продуктах не нор-

Показатель	Экспериментальные образцы (с фитодобавками)						Контрольные образцы (без фитодобавок)	
	Можже- вельник (плоды)	Ромаш- ка (цветы)	Кален- дула (цветы)	Мята (лис- тья)	Липа (цвет- ты)	Минимальное – минимальное (среднее значение)	Обработка копильным препаратом ВНИРО	Подсушен- ный полу- фабрикат
ΣЖК, г/100 г сухого вещества	12,50	10,00	8,50	8,50	12,75	8,50–12,76 (10,63)	11,50	6,00
НЖК, % от ΣЖК	31,2	31,0	31,5	33,8	34,0	31,0–34,0 (32,5)	33,4	36,0
В том числе: пальмитиновая (16:0)	20,1	19,5	20,8	21,3	22,8	19,5–22,8 (21,15)	22,2	22,6
МНЖК, % от ΣЖК	42,8	40,2	44,3	39,3	43,0	39,3–44,3 (41,8)	45,2	44,3
В том числе: пальмитолеиновая (16:1)	10,5	8,8	11,7	9,2	10,9	8,8–11,7 (10,25)	10,4	9,9
олеиновая (18:1)	25,2	23,9	26,1	23,1	25,3	23,1–26,1 (24,6)	28,7	27,2
ПНЖК, % от ΣЖК	26,0	28,8	24,2	26,9	23,0	23,0–28,8 (25,9)	21,4	19,7
В том числе: линолевая (18:2) ω3	4,0	5,3	3,9	4,4	3,7	3,7–5,3 (4,6)	3,8	3,3
октадиеновая (18:2) ω6	0,4	0,4	0,6	0,4	–	0,4–0,6 (0,5)	0,6	0,2
линоленовая (18:3) ω3	2,8	3,4	2,3	2,9	2,8	2,3–3,4 (2,85)	2,3	2,1
октадекатетраеновая (18:4) ω3	0,3	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3–0,4 (0,35)	0,2	0,2
эйкозодиеновая (20:2) ω6	1,6	1,6	1,2	1,9	1,5	1,2–1,9 (1,55)	1,4	1,6
арахидиновая (20:4) ω6	3,0	3,2	2,8	3,4	3,0	2,8–3,4 (3,1)	2,5	2,4
эйкозопентаеновая (20:5) ω3	6,6	7,4	7,2	6,6	5,7	5,7–7,4 (6,55)	5,8	5,3
докозопентаеновая (22:5) ω3	1,7	1,7	1,6	2,1	1,5	1,5–2,1 (1,8)	1,5	1,7
докозогексаеновая (22:6) ω3	5,6	5,4	4,2	4,9	4,5	4,2–5,6 (4,9)	3,9	3,1
ΣНЖК, % от ΣЖК	68,8	69,0	68,5	66,2	66,0	66,0–69,0 (68,5)	66,6	64,0
ΣЖКω3 семейства, % от ΣЖК	16,7	18,3	15,7	16,8	14,8	14,8–18,3 (16,55)	13,7	12,4
ΣЖКω6 семейства, % от ΣЖК	9,2	10,7	8,8	10,4	8,5	8,5–10,7 (9,6)	8,0	7,5
ω3 семейства ω6 семейства	1,82	1,71	1,78	1,62	1,74	1,62–1,82 (1,72)	1,71	1,65

Таблица 2

Содержание САК и БА, мкг сухого вещества	Экспериментальные образцы (с фитодобавками)					Контрольные образцы (без фитодобавок)	
	Можже- вельник (плоды)	Ромашка (цветы)	Календула (цветы)	Мята (листья)	Липа (цветы)	Обработанный препаратом ВНИРО	Подсушен- ный полуфа- брикат
Лизин (Л)	1410,3	1326,8	1483,5	1481,6	1344,3	1390,5	1382,7
Кадаверин (К)	34,3	39,7	41,1	46,1	38,6	60,4	243,8
Л+К	1444,6	1366,5	1524,6	1527,7	1382,9	1450,9	1626,5
X ₁ = К·100/(Л+К), %	2,4	2,9	2,7	3,0	2,8	4,2	15,0
У ₁ = Л/К	41,1	33,4	36,1	32,1	34,9	23,0	5,7
Орнитин (О)	250,0	229,3	227,7	261,1	212,2	222,3	155,7
Путресцин (П)	11,9	13,2	13,5	9,7	12,7	16,5	51,4
О+П	261,9	242,5	241,2	270,8	224,9	238,8	207,1
X ₂ = П·100/(О+П), %	4,6	5,4	5,6	3,6	5,6	6,9	24,8
У ₂ = О/П	21,0	17,4	16,8	27,0	16,7	13,4	3,0
Тирозин (Тр)	376,9	303,6	265,0	328,4	298,3	288,0	161,4
Тирамин (Тм)	32,1	26,7	68,7	81,9	81,3	78,3	98,1
Тр + Тм	409,0	330,3	333,7	410,3	379,6	366,3	259,5
X ₃ = Тм·100/(Тр+Тм), %	7,8	8,1	20,6	20,0	21,4	21,4	37,8
У ₃ = Тр/Тм	11,8	11,4	4,0	4,0	3,7	3,7	1,5
Метионин (М)	363,8	396,7	333,3	433,8	368,0	374,3	252,7
Спермидин (Сд)	18,5	44,3	49,5	55,4	61,5	61,8	46,2
М + Сд	382,3	441,0	382,8	489,2	429,5	436,1	298,9
X ₄ = С·100/(М+Сд)	4,8	10,0	12,9	11,3	14,3	14,2	15,5
У ₄ = М/Сд	19,7	9,0	6,7	7,8	6,0	6,1	5,6
Спермин (См)	44,2	21,2	44,5	48,4	47,3	107,0	47,6
М + См	408,0	417,9	377,8	482,2	415,3	481,3	300,2
X ₅ = См·100/(М+См), %	10,8	5,1	11,8	10,0	11,4	22,2	15,8
У ₅ = М/См	8,2	17,7	7,5	9,0	7,8	3,5	5,3
Гистидин	2555,7	2502,7	2481,4	2744,9	2715,5	2565,1	3017,2
Гистамин	0	0	0	0	0	0	0
ΣБА	141,0	145,1	217,4	241,4	241,4	324,0	487,0
ΣX _n , %	30,4	31,5	53,6	47,9	55,5	68,9	108,9
ΣУ _n	101,8	89,9	71,1	79,9	69,1	49,7	21,0
СБТ БА	0,09	0,09	0,13	0,15	0,14	0,17	0,40

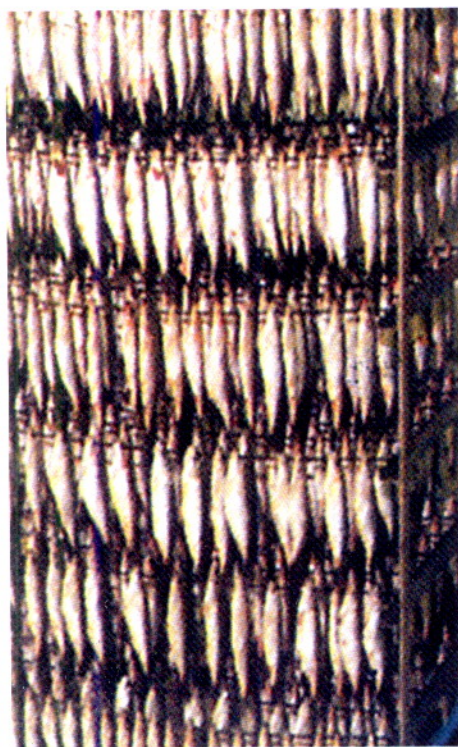
мируется, хотя их содержание в совокупности со свободными аминокислотами (САК) можно рассматривать в качестве индикатора токсичности.

БА могут быть первичного и вторичного характера; первые присутствуют постоянно как продукты промежуточного обмена, а вторые накапливаются при гнилостной порче. Все они биологически активны и выступают как ядовитые вещества только в достаточно больших концентрациях.

Так, гистамин, присутствуя на первичном уровне, исполняет роль медиатора боли, участвует в регулировании деятельности поджелудочной железы, способствует снижению кровяного давления, активизации защитных сил организма. При увеличении его концентрации в крови все эти явления имеют сильно выраженный патологический характер и вызывают опасный гистаминовый шок.

Путресцин, кадаверин (диамины) и тирамин обладают незначительной ядовитостью и образуются при декарбоксилировании соответственно орнитина, лизина и тирозина. Предшественниками спирмидина и спермина (полиамины) выступают орнитин и аденозилметонин. Диамины и полиамины являются важными компонентами рибосом и выполняют существенную роль в нейтрализации фосфатных групп рибонуклеиновых кислот и поддержании структуры рибосомы.

Результаты определения БА и САК в филе леща методом жидкостной высокоскоростной хроматографии с флуоресцентным детектированием при предварительной экстракции трихлоруксусной кислотой приведены в табл. 2.



Из данных табл. 2 видно, что во всех образцах гистамин отсутствует. Это свидетельствует о высокой степени безопасности копченой рыбы в соответствии с регламентированными в РФ нормами. В то же время установлены различные количественные уровни содержания кадаверина, путресцина, тирамина, спермидина и спермина (в пределах от 9,7 до 107 мг/кг сухого вещества).

Из-за отсутствия в отечественной литературе сведений о динамике данных аминов в рыбной продукции нами был предложен следующий метод определения так называемой степени токсичности образцов по показателю «БА». Исходя из того, что они образуются при декарбоксилировании аминокислот, сумму соответствующих пар БА и САК можно условно принять за 100 % и таким образом определить относительное содержание индивидуального БА (в %) по формуле: $X = \frac{БА \cdot 100}{САК + БА}$. Этот показатель, рассчитанный для каждой пары индивидуально и в сумме, а также сумма всех БА могут количественно свидетельствовать об уровне превращения аминокислот в БА и соответствующей токсичности готовой продукции.

Согласно этому методу (табл. 2), наименее токсичными по суммарному показателю X и сумме БА являлись экспериментальные образцы, приготовленные на основе копильной среды с фитодобавками можжевельника (30,4 и 141 %), ромашки (31,5 и 145,1 %), мяты (47,9 и 241,4 %), календулы (53,6 и 217,4 %) и липы (55,5 и 241,4 %). Наибольшие значения данных характеристик пришлись на контрольный образец копченого филе (68,9 и 324 %) и подсушенный полуфабрикат (108,9 и 487 %).

С помощью другого предложенного нами коэффициента $Y = \frac{САК}{БА}$ была определена так называемая степень полезности продукта, показывающая уровень сохранения нативных аминокислот. Как видно из табл. 2, в данном случае наблюдается зависимость, обратная выявленной выше: максимальная степень полезности приходится на образцы, приготовленные на основе копильной среды с можжевельником (101,8 %), ромашкой (89,9 %), мятой (79,9 %), календулой (71,1 %), липой (69,1 %). Минимальное значение данного коэффициента отмечено в образце филе леща, приготовленного на базе препарата ВНИРО (49,7 %), и подсушенном полуфабрикате (21 %).

Для итогового заключения о безопасности образцов по показателю БА нами было предложено рассчитать так называемую суммарную биологическую токсичность (СБТ) БА по следующему методу. Допустимую по отечественным стандартам концентрацию гистамина, как наиболее опасного биотоксина, условно приняли за единицу. Далее провели

оценку эффективности различных соединений с учетом степени их токсичности: гистамин – агент высокой (+++), кадаверин, путресцин и тирамин – средней (++) , спермин и спирмидин – слабой (+) токсичности. В качестве базового соотношения приняли содержание названных групп, как 1 : 0,1 : 0,01. В этом случае СБТ БА в образцах филе леща холодного копчения, обработанных модифицированными средами с фитодобавками, составила условные величины в диапазоне 0,09–0,15, что ниже контрольных. Так, в филе, приготовленном на основе копильного препарата ВНИРО, этот коэффициент равен 0,17, а без копчения (подсушенный полуфабрикат) – 0,4 (см. табл. 2). С учетом того что нормируемый уровень по содержанию гистамина принят за единицу, можно сделать вывод о высокой безопасности всех исследованных видов продукции. При этом копченые образцы отличаются от неkopченых меньшим содержанием БА, а введение в копильные среды натуральных фитодобавок способствует ингибированию их накопления в готовых изделиях.

Таким образом, можно констатировать повышенные пищевые достоинства рыбы холодного копчения, приготовленной бездымным способом на базе обогащенных фитодобавками жидких копильных сред. Антиоксидательный эффект последних позволяет в повышенной степени сохранять в липидах рыб биологически активные жирные кислоты, особенно $\omega 3$ и $\omega 6$ семейств (на 20 %). Количество бенз(а)пирена в готовой продукции в 20–50 раз меньше регламентированного предела, что свидетельствует о высоком уровне канцерогенной безопасности новых сред и изделий на их основе. Отсутствие в образцах гистамина и содержание других менее токсичных биогенных аминов в пределах 9,7–107 мг/кг сухого вещества свидетельствует о хорошей сохраняемости аминокислот в готовой продукции, а следовательно, ее безвредности.

Сказанное выше позволяет рекомендовать использование растительного сырья с повышенными фармакологическими свойствами в технологии рыбных продуктов.

