

Министерство рыбного хозяйства СССР
Всесоюзное рыбопромышленное объединение
"С В Р Ы Б А"

ПРОИЗВОДСТВЕННО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ РЫБНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
СЕВЕРНОГО БАССЕЙНА
"С В Т Е Х Р Ы Б П Р О И"

УДК 664.959.2

№ Гос.регистрации 80015874

Инв. №

"Для служебного пользования"



" УТВЕРЖДАЮ "

Директор Производственно-технического объединения
"С В Т Е Х Р Ы Б П Р О И"

С. В. Крутов С. В. КРУТОВ
06.12.1980 г.

Разработка технологии получения
и использования новых видов белковых продуктов
0.38.02.13

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ВИДОВ
БЕЛКОВЫХ ПРОДУКТОВ

(промежуточный отчет)

Тема I.6

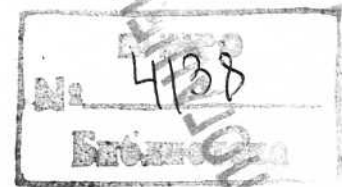
Руководитель темы,
зав. отделом технологии
белковых продуктов, К.Б.Н.

Ответственные исполнители:

*Орлова
Куранова
Флейдер*

Т.А. ОРЛОВА
Л.К. КУРАНОВА
К.А. ФЛЕЙДЕР

Мурманск - 1980



СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

В работе принимали участие:

БЫСТРОВА Т.А.,	лаборант	(оформление отчета)
ГАЙФУЛЛИНА Е.В.,	инженер	(раздел 2)
ЗАЛОЗНЫХ Г.А.,	лаборант	(раздел 2, 3)
ИВАНОВ А.Л.,	ст.техник	(раздел 2, 3)
КУРАНОВА Л.К.,	ст.инженер	(раздел 2, 3)
КОРОЛЕВА Т.С.,	ст.техник	(раздел 2, 3)
КРЕЦ И.Ю.,	лаборант	(раздел 2, 3)
ЛАЗАРЕВА В.И.,	лаборант	(раздел 2)
МОЛЧАНОВСКАЯ Т.И.,	ст.инженер	(раздел 3)
МАЛЬЦЕВА В.Ф.,	техник	(раздел 4)
НЕЛИЧИК Н.Н.,	зав.сектором	(раздел 2)
ОРЛОВА Т.А.,	к.б.н., зав.отделом	(общее научное руководство)
РАЗУМОВСКАЯ Н.В.,	ст.техник	(раздел 2)
САФИН А.А.,	инженер	(раздел 2, 3)
ТРИЛЬ Р.А.,	инженер	(раздел 2)
ФЛЕЙДЕР К.А.,	ст.инженер	(раздел 2, 4)
ХАРИНА Н.Г.,	ст.техник	(раздел 2)
ЧУРИНА Е.Е.,	инженер	(раздел I, 2)

Отчет составили:

ФЛЕЙДЕР К.А.,	ст.инженер	(раздел 2, 4)
КУРАНОВА Л.К.,	ст.инженер	(раздел 3, 2)
ЧУРИНА Е.Е.,	инженер	(раздел I, 2)

РЕФЕРАТ

Отчет 69 стр., 6 рисунков, 29 таблиц

КРИЛЬ, БЕЛКОВЫЙ КИСЛОТНЫЙ ГИДРОЛИЗАТ, БЕЛКОВЫЙ КОНЦЕНТРАТ, АВТОЛИЗ, ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ, ФРАКЦИОННЫЙ СОСТАВ, АМИНОКИСЛОТНЫЙ СОСТАВ, ОСНОВЫ ДЛЯ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИХ СРЕД, ЭКСТРАКТ, МОЙВА, АМИНОКИСЛОТНЫЙ СКОР

Проведен анализ литературных данных по химическому составу криля.

Исследован химический, фракционный и аминокислотный состав, активность пептидгидролаз криля различного сезона лова.

Разработана технология приготовления пищевого кислотного гидролизата и концентрата из криля, а также ферментативного гидролизата из криля и мойвы для микробиологических сред.

Приготовлены образцы сухого кислотного гидролизата криля и направлены для определения биологической ценности и безвредности в Киевский институт гигиены питания.

Исследована возможность выделения хитина и хитозана из панциря криля, получаемого по схеме приготовления гидролизатов. Приведена характеристика полученных образцов.

СОДЕРЖАНИЕ

стр.

1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР	5-16
2. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПИЩЕВЫХ БЕЛКОВЫХ ПРОДУКТОВ ИЗ КРИЛЯ	17-37
2.1. Получение белковых кислотных гидролизатов	28-30
2.2. Получение белковых концентратов	31-37
3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГИДРОЛИЗАТОВ В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТОВ ПИТАТЕЛЬНЫХ СРЕД	38-60
3.1. Получение основ питательных сред из криля	45-46
3.2. Отработка технологии получения основ питательных сред из мойвы	46-49
3.3. Характеристика образцов и исследование их на культурах микроорганизмов	51-60
4. ПОЛУЧЕНИЕ ХИТИНА И ХИТОЗАНА ИЗ ПАНЦИРЯ КРИЛЯ — ПОБОЧНОГО ПРОДУКТА ПРИ ПРИГОТОВЛЕНИИ ГИДРОЛИЗАТОВ	61-65
ЛИТЕРАТУРА	66-69

І. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

Проблема изучения крилевой тематики очень актуальна и заслуживает большого внимания. Запасы крилевого сырья огромны и оцениваются в 1000 млн. тонн [1]. В результате совместной работы института гигиены питания Минздрава СССР и ВНИРО была выявлена высокая пищевая и биологическая ценность криля и показана возможность использования продуктов из него не только в обычном, но также в диетическом и лечебном питании.

Так как стоит проблема рационального использования крилевого сырья, необходимо правильно подбирать технологические режимы обработки, а для этого необходимо знать технокимические и биохимические свойства сырья.

Химический состав криля изменяется в широком диапазоне в зависимости от размера, возраста, пола и других факторов. Эта особенность создает известные трудности при получении из криля продукта со стабильными химическими и органолептическими показателями.

Размерный, массовый и химический состав криля во многом определяются его биологическим и физиологическим состоянием. На основании исследований АтлантиРО во всех промысловых районах атлантического сектора Антарктики выделяются мелкий, средний, крупный и "зеленый" криль, существенно отличающиеся своим технокимическим составом, биологическим и физиологическим состоянием. [2]

К мелкому крилю относят улов, основную массу которого (более 50 %) составляют рачки от 20 до 35 мм. Криль такого улова характеризуется высоким содержанием влаги - до 80 % и низким содержанием липидов - 1,5-2,5 %, а также высоким содержанием хитинового панциря (до 3,5 %). Такие уловы криля встречаются весь летний период, в основном, в южных районах моря Скотия, на банках Мод, в морях Рисер-Ларсена и Лазарева, у крошки льдов и у острова Южная Георгия.

Группу среднего криля на 50 % составляют особи размером 36-41 мм. Это созревающие особи, внешние половые органы их находятся на II-III стадиях развития. Криль активно питается, растет, накапливает жир. Содержание хитинового панциря в среднем 2,2-2,8 %, влаги 75,0-77,0 % жира 3-5 %. Средний криль встречается во всех районах атлантического сектора Антарктики, в основном, ближе к осени (в апреле-мае).

К крупному крилю относят рачков, основная масса которых имеет размер более 41 мм. В этой группе выделяет повторно-созревающий криль характеризуемый наличием крупных особей без ярко выраженных половых признаков. Наружные половые органы находятся на III или IV стадиях

развития. Такой криль облавливался у о. Южная Георгия в апреле-мае 1977 года. Его размеры составляли 32-60 мм, средний размер 48,3 мм, средняя масса - 0,8 г.

В уловах преобладали самцы. Повторно созревающий криль характеризуется высоким содержанием жира - 5-8 % и низким содержанием влаги 73-75 %. Вторую подгруппу крупного криля составляют особи в нерестовом и посленерестовом состоянии. В скоплениях встречается более 80 % таких особей, размеры более 42 мм, средний размер 51 мм, средняя масса одного экземпляра более 1 г. Самцы четко отличаются от самок более развитой шейкой. У самок на брюшной стороне головогруды выделяется красное пятнышко теликума, головогрудь раздута из-за наличия зрелой икры или лимфы. Хитиновый панцирь окрашен в красновато-оранжевый цвет. Обычно в таких скоплениях преобладают самки. Нерестовые и посленерестовые самки содержат жира 2,0-3,0 %, влаги 79-81 %, у самцов меньше жирность (1,0-1,5 %) и больше влаги (до 82,0 %). Облавливается такой криль обычно в ноябре-январе в море Скотия, а в апреле у о. Буве.

В весенне-летний период отмечается вспышка в развитии фитопланктона. В этот период встречается четвертая группа криля - активно питающийся криль, у которого желудок и печень приобретают интенсивную зеленую окраску из-за обилия в пище диатомовых водорослей. "Зеленым" может быть криль всех размеров и биологического состояния и встречается в море Скотия обычно в период с ноября по январь. [2]

Технологическая, биологическая и физиологическая характеристики криля атлантического сектора Антарктики сведены в таблицу I.1.

По данным В.П. БЫКОВА в зависимости от размера, массы, пола, сезона вылова, района обитания содержание влаги в криле колеблется от 74 до 82 %; азотистых веществ - 10,3-16,3 %; липидов - 1,2-9,5 %; углеводов - 0,3-0,9 %; хитина - 0,7-1,5 %; золы - 2,3-4,0 %; выход съедобной части 29-39 %. [3]

В таблице I.2. приведен химический состав криля по месяцам и районам лова [3].

По данным БИДЕНКО М.С. в период апрель-май химсостав криля характеризуется определенной стабильностью. В мае количество жира в мясе и целом криле увеличивается. Этот период характеризуется завершением цикла питания, а также наступлением антарктической зимы. Промысловые скопления начинают формироваться лишь в декабре, т.е. к началу антарктического лета. Значительные колебания содержания липидов можно объяснить прежде всего физиологическим состоянием

Таблица I.I.

Технохимическая, биологическая и физиологическая характеристики криля
атлантического сектора Антарктики

Классификация криля	Биологическое состояние	Размер, мм	Влага	Липиды	Хитиновый панцирь	Время вылова	Место вылова
Мелкий	неполовозрелый	20-35	до 80	1,5-2,5	до 3,5 %	летний период	Южные районы моря Скоттия, банки Мод, море Рисер-Ларсена и Лазарева, у кромки льдов, у о. Южная Георгия
Средний	созревающие особи, II, III стадии развития	36-41	75,0-77,0	3,0-5,0	2,2-2,3	ближе к осени (апрель-май)	все районы атлантического сектора Антарктики
Крупный	I подгруппа III, IV стадии развития, преобладают самцы	более 41	73,0-75,0	5,0-8,0	-	апрель-май	о. Южная Георгия
	II подгруппа нерестовый, посленерестовый	более 42	79,0-81,0	2,0-3,0	-	ноябрь-январь	о. Буве
"Зеленый"	все биологические состояния	все размеры	-	-	-	весенне-летний период ноябрь-январь	море Скоттия

Таблица 1.2.

Химический состав криля
(усредненные данные)

Район	Дата	Размер, мм	Содержание, % к сырой массе				
			липиды	азот	влага	зола	панцирь
море Беллин- сгаузена	февраль	27, I-60, 0	6, 0	2, 3	76, 5	2, 5	1, 8
севернее о. Южная Геоργия	март	36, I-60, 0	6, 8	2, 3	76, 2	2, 8	2, 0
	апрель	33, I-54, 0	7, 2	2, 1	76, 3	2, 8	2, 2

ем криля. В преднерестовый период — общее количество липидов увеличивается, в отнерестившихся особях — снижается. По наблюдениям биологов нерест криля начинается в октябре и кончается в апреле, в связи с этим в этот период происходят колебания липидного состава.

Мясо отличается несколько большей влажностью и меньшей жирностью по сравнению с целым крилем (табл. 1.3). [1]

По данным ОДИНЦОВОЙ А.Б. и др. содержание липидов в криле (1,0—9,7 %) зависит от его физиологического состояния и повышается к концу антарктического лета. Количество влаги к этому периоду снижается с 80,4 до 73,7 %. [4]

Эти данные сочетаются с ранее изложенными [1].

В работе БИДЕНКО М.С. указывается, что на химсостав криля влияет возраст. В исследуемом году криль находился на третьем году жизни, при этом все показания липидов выше, чем в 1975—1976 годах, когда криль находился на втором году жизни. Так как мясо криля отличается меньшей жирностью по сравнению с целым крилем, то можно сделать вывод, что основное количество жира заключено в головогрудь. [1]

Этот же вывод следует из работы БИДЕНКО М.С., АНДРЕЕВОЙ М.П., МАКЛЫГИНОЙ А.Г. [2]

Содержание белковых веществ в период февраль—май не претерпевает существенных изменений, содержание общего азота 2,2—2,5 % (табл. 1.2; 1.3). [1, 3, 4]

При исследовании свежего сырья было отмечено значение рН мяса 6,92—6,98, целого криля — 7,11—7,13. На мороженом сырье значение рН — 7,4 и 7,66 соответственно. Сдвиг рН в щелочную зону подтверждает предположение о том, что во время холодильного хранения идут про-

Таблица I.3.

Химический состав антарктического криля свежего и мороженого
(сводные данные)

Дата	Наименование образца	Размер см	Содержание в % на сырой вес									
			влага	жир	белковые вещества за вычетом НБА	N общий	N НБ	N ТМАО мг/%	N ТМА мг/%	зола	ХИТИН	гексаминны %
<u>Свежий криль</u>												
Февраль	мясо целый	4,1-4,7	75,7	4,84	13,31	3,09	0,86	-	-	-	-	15,9
			74,1	10,6	14,68	2,35	-	-	-	-	-	-
Март	мясо целый	4,6	75,3	2,5	-	-	-	-	-	-	-	-
			74,5	5,0	-	-	-	-	-	-	0,83	-
Апрель	мясо целый	4,6	75,9	2,5	12,25	2,89	0,93	256	0,484	-	-	-
			74,5	5,0	9,18	2,38	0,91	152	0,484	-	-	-
Май	мясо целый	4,4-4,9	76,00	4,53	13,56	3,09	0,92	271,25	0,446	-	-	15,9
			74,68	8,90	10,50	2,45	0,77	135,50	0,504	0,81	-	-
<u>Мороженный криль</u>												
Март	мясо целый	5,5-6,5	76,2	3,49	15,0	3,14	0,74	127	1,12	1,8	-	15,9
			76,9	5,28	11,0	2,58	0,82	117	1,23	-	0,83	-
Май	мясо целый	4,0-6,3	77,9	2,43	14,4	2,97	0,67	147	0,75	2,0	-	15,6
			77,9	4,42	10,75	2,28	0,56	112	0,50	3,2	0,81	-

цессы распада белковых молекул под действием ферментов внутренностей до аминокислот и, как следствие этого, накопление продуктов щелочного характера [1].

Целый криль и его мясо очень богаты азотом небелковых соединений (табл. 1.3). Выявить закономерности изменений небелкового азота в зависимости от сезона лова или других показаний пока не представляется возможным [1].

В мае отмечено самое большое содержание ТМАО (табл. 1.3) [1].

Содержание хитина в целом криле 0,81-0,83 %. В прошлые годы максимальное содержание хитина составляло 0,72 %, минимальное - 0,3 [1].

По сравнению с мышечной тканью атлантических рыб мясо криля значительно богаче гексозаминами. По исследованиям предыдущих лет эта величина не превышает 31 мг% [1].

По данным ОДИНЦОВОЙ А.Б., ПЕРОВОЙ Л.И., РАСУЛОВОЙ Т.А. количество гексозаминов находится на высоком уровне в мясе криля и составляет 14,4-31,0 мг% [4].

Липиды криля в значительной мере определяют его пищевую ценность и изменяются под воздействием кислорода воздуха, вследствие присутствия биологически активных высоконасыщенных кислот.

Ф.М.РЖАВСКОЙ, Е.А.САКАЕВОЙ, Т.А.ДУБРОВСКОЙ было изучено 14 образцов криля с широким диапазоном уровня общих липидов от 2,0 до 9,8 % [5].

Основными классами липидов являются фосфолипиды и триглицериды при существенном преобладании последних. Содержание фосфолипидов и триглицеридов колеблется от 13 до 29 и от 30 до 60 %, соответственно.

По данным М.С.БИДЕНКО, М.П.МАЛЫГИНОЙ, М.П.АНДРЕЕВОЙ содержание триглицеридов как в свежем, так и в мороженом криле колеблется в пределах 47,6-69,03 % [1]. Повышение содержания общих липидов в криле сопровождается уменьшением относительного количества фосфолипидов и соответствующим преобладанием триглицеридов [5].

По данным М.С.БИДЕНКО и др. при увеличении содержания общих липидов в мае наблюдается уменьшение содержания фосфолипидов и увеличение содержания три-, ди- и моноглицеридов [1].

По данным А.Б.ОДИНЦОВОЙ и др. содержание триглицеридов в криле 47,6-69,3 % [4]. Значительную часть липидов составляют стерины и их эфиры, количество которых достигает 21 % [5, 6]. В липидах криля присутствует много свободных жирных кислот (более 16 %), что указывает на высокую активность липолитических ферментов [5, 6]. Состав липидов криля приведен в табл. 14.

При сопоставлении группового состава липидов целого криля и выделенных из мяса, обращает на себя внимание разница в содержании красящих веществ, стеринов, свободных жирных кислот и восков [1].

Липиды криля изменяются в процессе хранения сырья [1]. Партия криля, выловленного в мае подвергалась замораживанию и холодильному хранению в течение 5 месяцев, затем производилась экстракция липидов. Из данных по групповому составу липидов морского и свежего криля видно, что происходит гидролитическое расщепление липидов с образованием СЖК и глицерина, и повидимому, окисление выделяющихся при гидролизе свободных жирных кислот, о чем свидетельствует уменьшение триглицеридов и увеличение углеводов.

Количественные изменения происходят с фосфолипидами и красящими веществами (табл. 1.5.)

В липидах непитающегося криля с красной окраской обнаружен каротиноид астаксантин, а зеленовато-серая окраска питающегося криля обусловлена присутствием двух пигментов - астаксантина и хлорофилла [5].

Для липидов криля, как и других беспозвоночных характерно относительно высокое содержание насыщенных и полиненасыщенных кислот при пониженном содержании мононасыщенных [5]. Зафиксирован высокий уровень эйкозапентаэвой кислоты 20:5 (до 17 %).

Липиды криля богаты биологически активными кислотами, сумма которых достигает 33 % [5,6]. Присутствуют кислоты с пятью и шестью двойными связями (около 12-23 %) [5]. Очень высоко содержание полиненасыщенных кислот $C_{20:5}$, $C_{22:6}$, сумма которых колеблется в пределах 6,95-29,92 %. Наибольшее их количество наблюдается в мае, что создает условия для окислительной порчи мяса, меньше в марте [1].

Состав липидов криля / целый , сырец /.

Таблица 1.4.

Классы липидов	Содержание, %	
	Данные Ф.М. РЯВСКОЙ	Литературные данные
Фосфолипиды	16,1-29,2	6,9-58,0
Моноглицериды	1,2-3,0	2,2
Диглицериды	1,0-3,2	следи - 9,0
Стерины	6,2-8,6	4,7
Триглицериды	32,2-51,6	30,0-52,3
Свободные жирные кислоты	11,4-16,1	27,4
Эфиры стеринов	6,0-10,0	4,9
Общие липиды	2,5-5,2	2,2-3,4

* Bottino N.A. comp. Bioch. Physiol., 1975, 50 B, N3, p. 479-484
 Iizuki H. and Iton S. Jpn. Rep. Wh. Res. Inst., 1976, N28, p.162-17

. в том числе 4,1% каротиноидов.

Таблица 1.5.

Групповой состав липидов криля свежего и
мороженого
(содержание, %)

Классы липидов	! Свежий ! 25 мая ! целиком	! Свежий ! 25 мая ! мясо	! Мороженный ! 25 мая ! целиком
Фосфолипиды	2,06	2,53	1,21
Красящие	11,33	3,97	10,37
Моноглицериды	4,84	1,18	2,57
Стерины	2,37	6,24	3,78
Диглицериды	2,37	6,58	2,41
С Ж К	10,50	4,30	6,60
Триглицериды	63,13	69,03	59,52
Эфиростерины	0,21	0,25	2,83
Воска	0,41	3,88	2,09
Углеводороды	2,78	2,02	8,61
Сумма моно-, -ди-, триглицеридов и СЖК	80,84	81,09	71,10

Белки мяса криля содержат полный набор незаменимых и заменимых аминокислот [4].

Основную часть растворимых белков мышечной ткани свежего криля составляет водорастворимая фракция (34-42%), несколько меньшую 32-38% - щелочерастворимая, белки солерастворимой фракции составляют 22-28% [4].

При холодильном хранении миофибрилярные белки более лабильны, они также более чувствительны к воздействию высоких температур.

По данным Suzuki T., Malsumoto S. J. в мясе криля (хранившемся 2-3 месяца при -20° - 30° C), промытом морской водой, содержание солерастворимых белков 6-7%, в промытом пресной водой 8-10% [7].

Что касается высокого содержания щелочерастворимой фракции, то повидимому, в ней преобладают миофибрилярные белки, потерявшие растворимость [1].

Исследовался фракционный состав белков мороженого криля (первого и второго месяца хранения). Для последнего характерно некоторое увеличение доли водорастворимого азота, а также значительное уменьшение солерастворимой фракции по сравнению со свежими образцами. Это объясняется большой лабильностью белков актомиозинового комплекса и их денатурационными изменениями в процессе холодильного

хранения.

Большой процент белков водорастворимой фракции объясняется тем, что миофибрилярные белки представлены частично белками, растворимыми в воде. По данным японских исследователей доля водорастворимого азота после хранения гомогенизированного криля при $+4^{\circ}\text{C}$ в течение 20 часов достигала 70 % [1]. Белки саркоплазмы более стабильны при холодильном хранении [1]. Соотношения между растворимыми группами белков в мясе свежего и мороженого криля приведены в табл. I.6. Саркоплазматические белки более стабильны и при прогреве мяса криля 50 % денатурации они достигают при $50-60^{\circ}\text{C}$, а 50% миофибрилярных белков денатурируют при 30°C .

Мясо криля по сравнению с макро-микроэлементным составом мышечной ткани океанических рыб не имеет каких-либо существенных отличий. Образцы криля, выловленные в мае 1976 года и январе-апреле 1975 года в одном промышленном районе по минеральному составу практически идентичны. Исследования этого года подтвердили преобладающее содержание натрия перед калием, причем количество первого в мясе может достигать 511 мг%. Наиболее высокое содержание натрия обнаружено в питающемся криле (табл. I.7) [1].

При хранении криля сырца происходит интенсивное изменение органолептических и биохимических показателей его качества.

Процесс посмертных изменений криля при хранении в бункере можно условно подразделить на три стадии (при улове 5 т, длительности хранения - I час).

Стадия "до окоченения" длится около I часа; криль имеет естественный креветочный запах, прозрачную плотную шейку; наблюдается постепенный сдвиг pH в кислую зону.

Стадия "собственно окоченения" наступает через 1,0-1,5 часа и заканчивается через 2,0-2,5 часа. Наблюдается потемнение панциря, pH целого криля 7,5-7,6.

В I и II стадиях в криле происходит небольшое увеличение азота свободных аминогрупп (с 203 до 220 мг%). В результате деятельности ферментов желудочно-кишечного тракта и печени происходит накопление летучих азотистых оснований (14,70-16,45 мг%).

Через 2,0-2,5 часа начинается III стадия - "разрешение окоченения" и автолиз, при котором наступает расслабление консистенции мяса шейки, pH сдвигается в щелочную зону, происходит резкое возрастание азота свободных аминогрупп.

Содержание азота летучих оснований через 4 часа хранения криля достигает 25-30 мг%.

Таблица 1.6.

Соотношение между растворимыми группами белков в мясе
свежего и мороженого криля

ДАТА ВЫЛОВА	Саркоплазматические белки		Миофибриллярные белки		Щелочерастворимые белки		Суммарная водо+со- лерастворимая фракция	
	% к сырой ткани	% к сумме белковых веществ	% к сырой ткани	% к сумме белковых веществ	% к сырой ткани	% к сумме белковых веществ	% к сырой ткани	% к сумме белковых веществ
10.03	5,2	35,8	4,12	28,4	4,68	32,3	7,84	54,1
21.04	5,0	33,8	3,24	21,9	5,32	35,9	7,92	53,5
7.05	6,0	41,7	3,16	22,0	5,46	37,9	8,0	55,6
I месяц хранения	5,56	37,6	2,44	16,5	6,44	43,5	7,12	47,1
II месяца хранения	6,12	37,3	2,36	14,4	7,28	44,4	-	-

Таблица I.7.

Содержание макро- и микроэлементов в мясе криля, мг%
(по данным Ленинградского института холодильной промышленности, рук. к.т.н. Л.С.КРАСНОВА)

Наименование элементов	Дата вылова	
	6 мая 1976 года средняя масса эк- земпляра 0,5 г	11 мая 1976 года средняя масса эк- земпляра 0,4 г
K	67	65
Na	297	374
Mg	15	14
P	106	-
Fe	0,3	0,3
Zn	1,9	1,6
Al	0,19	0,18
Si	0,21	0,18
Mn	0,01	0,01
Ag	0,009	0,009
Co	0,066	0,060
Sn	0,265	0,230
V	0,212	0,193
Mo	0,032	0,027
Cd	0,349	0,309

Признаками глубоко зашедшего автолиза и развития бактериальной порчи является потускнение хитинового покрова криля, почернение брюшной части его тела. Азотистые летучие основания в мясе криля с явными признаками порчи составляют 35-50 мг% [8].

ВЫВОДЫ

В литературном обзоре приведен химсостав криля февральского, мартовского, апрельского, майского.

По имеющимся в литературе данным можно сделать вывод, что содержание белка в криле целом не зависит от сезона вылова и биологического состояния криля (общий азот в целом криле изменяется от 2,1 до 2,45%).

Содержание липидов зависит от сезона вылова и биологического состояния краля, их содержание колеблется от 4,4 до 11,6 %.

Липиды краля отличаются повышенным содержанием ненасыщенных и полиненасыщенных кислот, и вследствие хорошей активности липолитических ферментов. Они подвергаются расщеплению и синтезу.

Для краля характерно высокое содержание небелкового азота (0,56-3,93 %).

В мороженом крале наблюдается увеличение ТМА с увеличением ТМД по сравнению со свежим.

Большая часть белков краля приходится на водорастворимую фракцию, она составляет 35-42 % от суммы всех белков, несколько меньше нерастворимая - 32-44 %; осадочная фракция - 17-23 %. Белки саркоплазматические более стабильны при холодильном хранении, чем белки миофибриллярные, белки миофибрилл более чувствительны к воздействию высоких температур.

Основной фракцией липидов краля является триглицериды (4,7-6,9 %). При холодильном хранении в них сильно развивается процесс гидролиза и окисления, приводящие к ухудшению органолептических свойств.

2. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПИЩЕВЫХ БЕЛКОВЫХ ПРОДУКТОВ ИЗ КРИЛЯ

Высокая биологическая и пищевая ценность криля предполагает получение высококачественных пищевых продуктов. Технология переработки криля должна строиться с учетом трудности отделения съедобной части от панциря, а также с учетом высокой активности протеиназ криля, что является причиной быстрой порчи его после вылова.

В 1979 году отделом разработана технология приготовления ферментативного гидролизата из криля. В текущем году перед нами стояла задача получения кислотного гидролизата и белкового концентрата из криля. Для этого использовали криль различного сезона лова. Химический состав исследуемого криля приведен в таблице 2.1.

Районы лова: Южная Георгия, Оркнейские острова, антарктическая часть Атлантики.

Таблица 2.1.

Химический состав криля

Дата вылова	Показатели						
	влага, %	жир, %	общий азот, %	небелковый азот, %	остаточный азот, %	зола, %	хитин, %
Январь	77,90	0,77	2,33	1,03	-	-	1,74
Февраль	80,15	2,63	2,12	1,07	0,83	3,0	1,88
Апрель	79,8	2,56	2,0	0,59	0,38	2,7	1,48
Май	80,2	2,94	2,0	0,58	0,43	-	1,43
Июнь	77,5		2,32	0,68	0,45	3,0	1,59
Август	80,7	1,39	2,0	-	-	2,64	-
Сентябрь	84,7	0,94	1,68	0,52	0,4	2,88	-
Октябрь	83,5	0,84	1,8	0,65	0,48	2,71	1,84
Ноябрь	80,0	0,88	2,19	1,09	0,83	2,56	2,05
Декабрь	82,56	0,4	1,82	0,8	0,52	3,3	2,23
Март	79,9	3,2	2,36	0,84	0,57	2,67	1,7

Был исследован аминокислотный состав криля.

Количественные определения проводились на аминокислотном анализаторе (Чехословакия). Пробы для анализа подготавливались следующим образом: в навеске криля осаждались белковые вещества, которые затем обезжиривались этиловым эфиром и гидролизовались соляной

кислотой при температуре 110 °С в течение 24 часов. Триптофан определяли отдельно с помощью щелочного гидролиза. В таблице 2.2 приведены результаты исследований аминокислотного состава криля, выловленного в декабре, январе, феврале, апреле, мае, июне и августе. В таблице 2.3 приведены расчетные величины скоров криля. В максимальном количестве, в исследуемых продуктах содержится глутаминовая кислота, в минимальном - триптофан. Лимитирующими кислотами являются метионин либо валин, скор лейцина во всех крилевых образцах также ниже 100 %. Исключение составляет аминокислотный состав пакиского криля: в нем лимитирующей аминокислотой являются триптофан (скор - 73 %), валин (скор - 75 %) и метионин (скор - 73 %).

Аминокислотный состав криля разных сроков вылова,
м₂/г белка

Таблица 2.2.

Аминокислоты	К Р И Л Ь						
	декабрь- ский	январь- ский	февраль- ский	апрель- ский	май- ский	июнь- ский	август- ский
Триптофан	7,79	9,66	10,73	11,99	7,26	9,83	9,05
Лизин	77,18	62,33	80,27	87,40	96,19	67,86	82,57
Гистидин	13,64	26,31	6,76	31,19	30,07	35,62	34,32
Аминокислоты							
Аргинин	29,67	37,86	53,21	56,96	3,72	49,88	37,82
Цистеиновая к.							
Аспарагиновая к.	89,77	83,52	91,98	100,59	117,56	148,59	113,95
Треонин	41,21	46,96	41,50	46,01	39,94	43,24	38,28
Серин	28,47	37,48	33,31	37,76	39,62	46,02	37,04
Глутаминовая к.	110,60	151,57	107,72	122,80	122,48	180,43	120,96
Пролин	35,22	18,40	35,26	18,60	20,84	30,24	20,41
Глицин	57,55	76,24	41,50	59,53	50,98	62,26	52,29
Аланин	40,91	65,47	31,87	45,26	51,16	68,22	45,27
Цистин							
Валин	37,32	32,88	38,90	45,83	37,90	54,30	36,05
Метионин	22,33	29,41	20,56	22,35	27,46	27,31	26,40
Изолейцин	44,21	54,05	40,46	46,41	41,34	53,07	41,54
Лейцин	58,90	55,62	57,50	60,31	65,85	58,27	58,88
Тирозин	27,13	37,89	26,54	32,22	32,96	41,95	34,28
Фенилаланин	41,96	37,73	43,19	76,62	71,88	49,18	62,29

Скоры аминокислот криля различных сроков
вылова

ТАБЛИЦА 2.3.

Аминокислоты	С к о р						
	декабрь- ский	январь- ский	февраль- ский	апрель- ский	май- ский	июнь- ский	августов- ский
Триптофан	78	97	107	120	73	98	91
Лизин	140	113	145	158	174	123	150
Треонин	103	117	103	115	99	103	95
Валин	74	66	77	91	75	109	72
Метионин	63	84	58	63	78	78	75
Изолейцин	110	135	101	116	103	132	103
Лейцин	84	79	82	86	94	83	84
Тирозин+ +фенилаланин	115	126	116	181	174	152	160

Исследовали также зависимость активности протеиназ криля от сезона лова. В связи с длительностью транспортировки криля из районов промысла в порт на исследование направлялось сырье двух месяцев хранения при температуре -18°C . Измельченный мороженный криль смешивали с водой и гидролизовали при постоянном перемешивании в течение определенного времени при определенной температуре.

Об активности протеиназ судили по степени гидролиза белковых веществ криля. В результате исследований определена зависимость активности протеиназ криля от сезона лова (рис. 2.1).

Наибольшая активность ферментов криля, выловленного в декабре-феврале, объясняется, очевидно, тем, что в весенне-летний период отмечается вспышка в развитии фитопланктона, и криль в это время активно питается.

В осенне-зимний период (с марта по сентябрь) протеиназы криля наименее активны. С добавлением ферментного препарата протосубтилин Г-10х значительно увеличивается степень гидролиза криля осенне-зимнего периода. Так при автолизе его степень гидролиза 15-20 %, а с добавлением фермента возрастает до 30-35 %. При автолизе криля весенне-летнего периода степень гидролиза белковых веществ достигает 30-43 %.

Таким образом криль с активным комплексом пептидгидролаз ловится лишь в течение ограниченного времени (ноябрь-февраль), и ориентироваться на получение автолизатов в промышленном масштабе не следует. Использование протосубтилина Г-10х при получении гидроли-

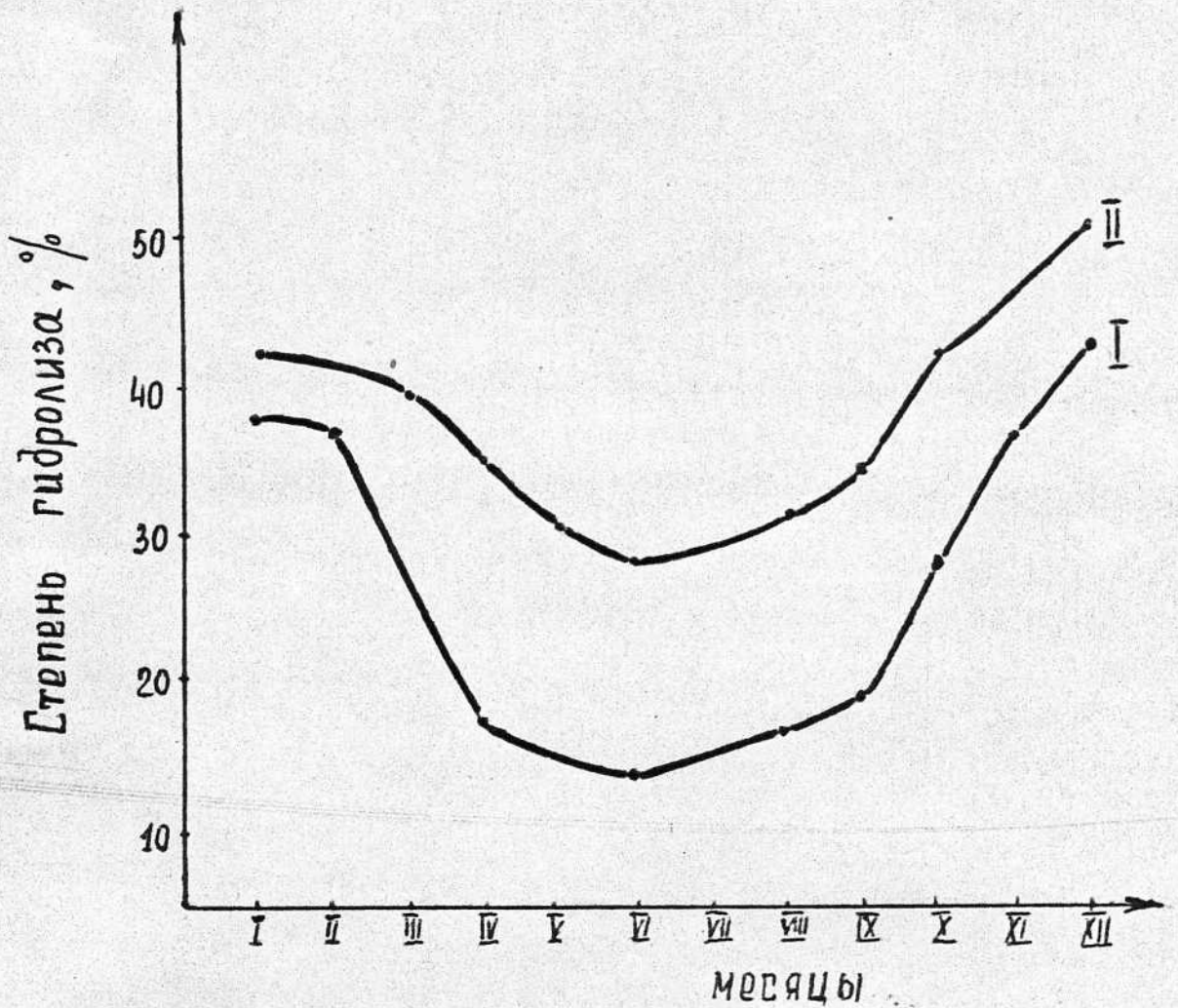


Рис. 2.1. Зависимость глубины гидролиза белковых веществ крыла от сезона лова:

I - автолиз;

II - гидролиз с добавлением протосубтилина Г-10х

затов позволяет добиться значительного выхода продукта на криле различного сезона лова.

В связи с неполными литературными данными по химическому составу криля, а, именно, фракционному составу белков в зависимости от сезонов вылова и сроков хранения сырья, провели определение фракционного состава белков мороженого криля, хранившегося от 1,5 до 4 месяцев при $t = 13^{\circ}\text{C}$, выловленного в ЮВА, с целью получения из него белковых продуктов.

Провели определение химсостава и фракционного состава белков криля декабрьского, хранившегося в течение 9 месяцев.

Химсостав сырья определяли по общепринятым методикам [9], фракционирование белков - по модифицированному методу Хеландера, растворами с возрастающей ионной силой [10, 11], определение растворимых белков - по методу Лоури [12], с предварительным осаждением ТХУ [13], хитин - по методике ВНИРО [14].

Химсостав криля целого приведен в таблице 2.4. Из данных таблицы 2.4 видно, что содержание общего белка, небелкового азота, липидов изменяется в зависимости от месяца вылова, а следовательно и от биологического состояния криля. Состояние общего азота меняется от 1,68 (в сентябре) до 2,46 % (в январе); липидов от 0,40 % (в декабре) до 3,2 % (в марте); небелкового азота от 0,42 % (в августе) до 1,38 % (в январе); зола от 2,21 (в августе) до 3,85 % (в январе); хитина от 1,43 % (в апреле) до 2,05 % (в ноябре); влага от 76,8 % (в январе) до 84,7 % (в сентябре). Наибольшее содержание общего азота отмечалось в июне (2,42 %) и январе (2,46 %), липидов в марте (3,2 %), небелкового азота в декабре (1,37 %).

По литературным данным нерест криля начинается в октябре и заканчивается в апреле, в этот период наблюдаются значительные колебания в содержании липидов, что связано с физиологическим состоянием криля [1]. По нашим данным содержание липидов в этот период изменяется от 0,40 % в декабре до 3,2 % в марте.

В мае завершается цикл питания [1], содержание липидов в этот период достигает 2,9 % и держится на высоком уровне всю антарктическую зиму (июнь-август). Но к началу антарктической весны содержание липидов уменьшается, в сентябре - 0,94 %.

По литературным данным в преднерестовый период содержание липидов увеличивается [1].

В сентябре также уменьшается содержание общего азота (ОА) - 1,68 %, в то время, как в зимние месяцы 2,44 % (июнь-август), осенние (март, апрель, май) - 2,37 %, 1,80 %, 2,0 %; летние (декабрь,

Таблица 2.4.

Химический состав антарктического криля мороженого целого в период
определения фракционного состава белков
(% на сырой вес)

Время вылова	Место вылова	Срок хранения сырья при ис- следовании (месяцы)	Влага	Липиды	Общий азот (ОА)	Небел- ковый азот (НБА)	Хитин (Х)	Истинное содержание белка (ОА-НБА-х·0,069)х	Зола
М а р т 1979 г.	-	1,5	79,90	3,20	2,37	0,84	1,70	8,83	2,67
Апрель 1980 г.	-	2,0	81,61	2,25	1,80	0,50	1,48	7,48	2,32
Май 1980 г.	-	2,5	80,22	2,90	2,00	0,57	1,43	8,32	2,47
Июнь 1980 г.	-	2,0	77,54	2,92	2,42	0,68	1,59	10,17	3,02
Август 1979 г.	о. Южной Георгии	4,0	82,44	2,44	1,88	0,42	-	9,12	2,21
Сентябрь 1979 г.	Южные Шетландские острова	2,5	84,73	0,94	1,68	0,52	-	7,25	2,88
Октябрь 1979 г.	Южные Шетландские острова	2,0	82,45	0,84	1,81	0,69	1,84	6,20	2,77
Ноябрь 1979 г.	Южные Шетландские острова	2,0	80,06	0,88	2,19	1,09	2,05	5,99	2,56
Декабрь 1978 г.	-	3,0	81,87	0,51	2,23	1,37	2,59	4,25	3,13
Декабрь 1979 г.	Южные Шетландские острова	2,0	82,56	0,40	1,82	0,80	2,23	5,41	3,20
Январь 1980 г.	о. Южной Георгии	3,0	76,75	1,40	2,46	0,90	1,74	9,00	3,85
Февраль 1980 г.	Южные Оркнейские острова	2,0	80,15	2,63	2,20	1,07	1,88	6,26	2,98

* Получение коагулированного белка из антарктического криля, экспресс информация обработка рыбы и морепродуктов, (М., ЦНИИТЭИРХ), 1975, 10, реф. 42

январь, февраль) - 2,0 %, 2,7 %, 2,9 % остаются на высоком уровне.

В изменениях небелкового азота (НБА) закономерностей не обнаружено, по-видимому, это связано с тем, что на анализ брался криль разных сроков хранения (от 1,5 до 4 месяцев).

Таким образом, для производства белковых продуктов лучше использовать криль с меньшим содержанием липидов, выловленный в период антарктического лета (декабрь) и весны (октябрь, ноябрь).

При исследовании фракционного состава белков по сезонам лова определили, что содержание водорастворимого белка изменяется от 50,0 % до 67,0 %, солерастворимого от 3,0 до 12,0 %, щелочерастворимого от 10,0 % до 33 % от общего содержания белка за вычетом НБА и азота хитина (табл. 2.5.).

Наибольшее количество водорастворимого белка содержится в криле декабрьском - 66 %; солерастворимого - в криле июньском - 12 %, щелочерастворимого - в криле майском, сентябрьском, февральском - 33 % от общего содержания белка за вычетом НБА и азота хитина (табл. 2.5.).

Таким образом, основную часть растворимых белков криля составляет водорастворимая фракция (50-60 %), меньше щелочерастворимая (10-33 %), наименьшая солерастворимая фракция (3-12 %) от общего содержания белка за вычетом НБА и азота хитина.

Неполный выход растворимых белков можно объяснить способностью липидов и растворимых белков образовывать комплексы, в результате которых белок теряет свойственную ему растворимость [15].

Для определения изменения экстрагируемости белков криля в зависимости от сроков хранения сырья; криль декабрьский хранили при -18°C в течение 8 месяцев. Через каждый месяц брали криль на анализ. Определяли химический состав по общепринятым методикам, выделяли белки по модифицированному методу Хеландера, растворами с возрастающей ионной силой.

Из данных таблицы 2.6 видно, что содержание липидов в криле декабрьском ^{изменяется} неравномерно, но можно сказать, что к 8 месяцам хранения значительно увеличивается и составляет 1,64 % на сырой вес, то есть липиды криля в процессе холодильного хранения подвергаются липолитическому расщеплению [16].

Интересные изменения происходят с ОА и НБА (табл. 2.6, рис. 2.2). Содержание ОА от двух до восьми месяцев хранения увеличивается от 1,82 до 2,42 %.

Фракционный состав белков криля антарктического
по сезонам лова

Таблица 2,5.

Время вылова	Белковые фракции							
	% на сырой вес				% от истинного содер. бел.			
	Водо- раст- вори- мая	Соле- раст- вори- мая	Щело- чест- вори- мая	Сумма	Водо- раст- вори- мая	Соле- раст- вори- мая	Щелоче- раство- рима	Сумма
Март 1979 г.	4,56	0,30	2,64	7,50	51,64	3,40	29,90	84,94
Апрель 1980 г.	4,12	0,37	1,83	6,37	55,03	4,95	25,13	85,16
Май 1980 г.	4,68	0,53	2,75	7,96	56,25	6,37	33,05	95,67
Июнь 1980 г.	6,13	1,23	2,73	10,09	60,27	12,09	26,84	99,21
Август 1979 г.	4,44	0,29	1,97	6,70	43,63	3,18	21,60	73,46
Сентябрь 1979 г.	3,35	0,39	2,41	6,15	46,20	5,38	33,24	84,82
Октябрь 1979 г.	3,68	0,31	1,66	5,65	59,36	5,00	26,78	91,13
Ноябрь 1979 г.	3,05	0,26	1,37	4,68	50,92	4,34	22,87	78,13
Декабрь 1978 г.	2,81	0,17	0,87	3,85	66,12	4,00	20,47	90,59
Декабрь 1979 г.	2,74	0,22	0,93	3,89	50,65	4,07	17,19	71,91
Январь 1980 г.	4,51	0,57	0,92	6,00	50,11	6,33	10,22	66,67
Февраль 1980 г.	3,65	0,45	2,09	6,19	58,31	7,19	33,39	98,89

Изменения химического состава и
в зависимости от срок

Сроки хранения сырья	Химический состав сырья % на сырой вес					
	Влага	Липиды	ОА	НБА	Зола	Истинное содержание белка (ОА-НБА-0,069) • 6,25
2	82,56	0,40	1,82	0,80	3,20	5,41
3	80,53	0,88	2,07	0,98	2,96	5,82
4	82,02	0,71	2,16	1,165	3,35	5,26
5	80,76	0,48	2,36	1,20	3,50	6,29
6	82,49	0,61	2,32	1,36	3,17	5,03
8	79,61	1,64	2,42	1,39	3,16	5,47

Фракционного состава белков крыля
в хранения сырья

Таблица 2.6.

Фракционный состав белков крыля							
% на сырой вес				% от истинного содержания белка			
Водорастворимая	Солеорастворимая	Щелочерастворимая	Сумма	Водорастворимая	Солеорастворимая	Щелочерастворимая	Сумма
2,74	0,22	0,93	3,85	50,65	4,07	17,19	71,91
3,65	0,52	0,95	5,12	62,39	8,89	16,23	87,51
2,00	0,41	0,73	3,14	38,00	7,80	13,88	59,69
2,96	0,60	1,06	4,62	47,06	9,54	16,85	73,45
2,47	0,45	0,68	3,60	49,11	8,95	13,52	71,58
4,04	0,30	0,76	5,10	73,86	5,49	13,89	93,24

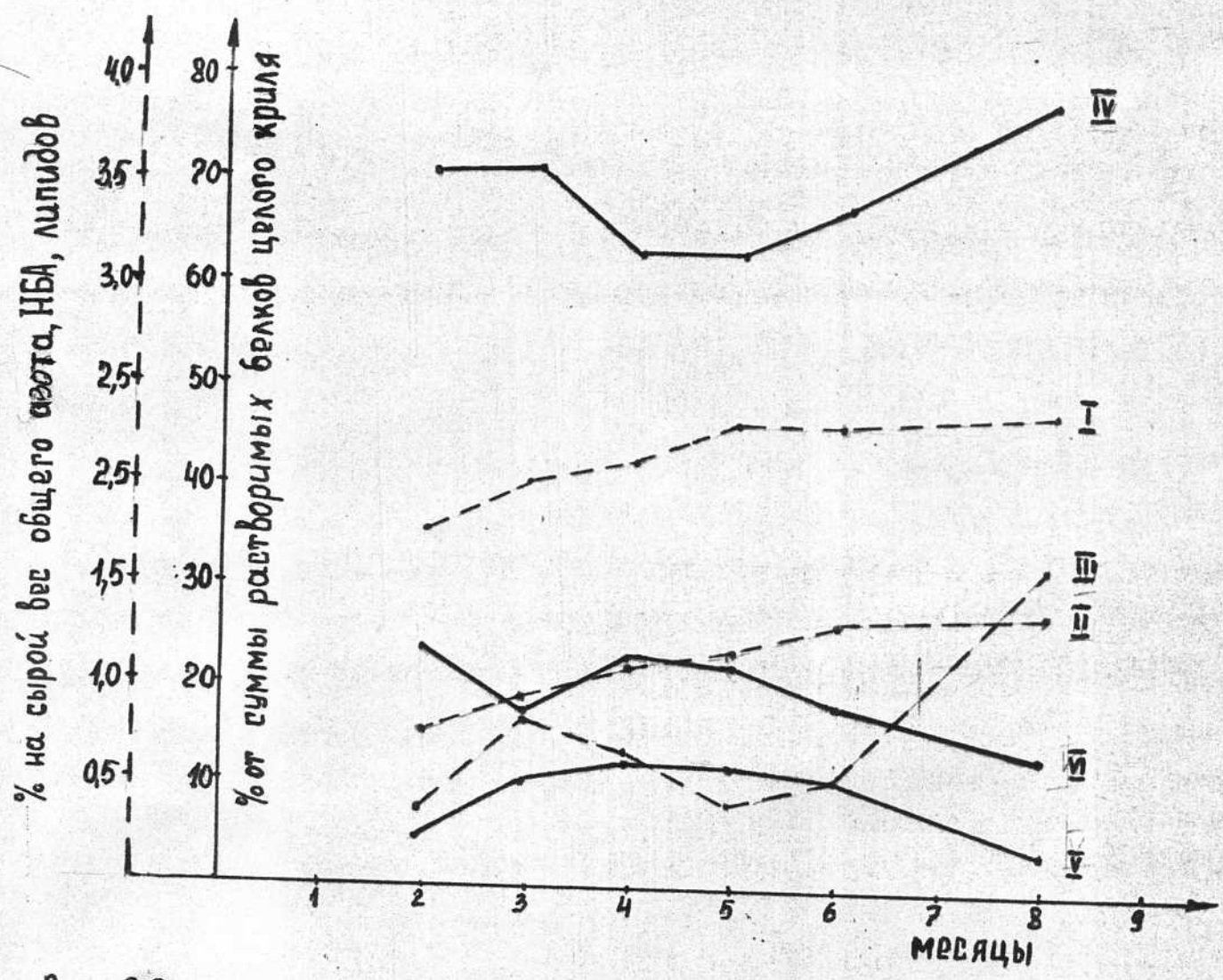


Рис. 2.2. Изменения содержания общего азота, НБА, липидов, водо-, соле- и щелочерастворимых белков криля в процессе хранения при температуре -18°C .

- I - общий азот.
- II - небелковый азот (НБА)
- III - липиды
- IV - водорастворимая фракция
- V - соле-растворимая фракция
- VI - щелочерастворимая фракция

НБА увеличивается от 0,8 до 1,39 %. Очевидно, белки криля в процессе хранения подвергаются автолизу из-за высокой активности ферментов внутренностей.

В процессе хранения криля изменяется растворимость водо-, -соле- и щелочерастворимых белков. Наибольшую растворимость имели белки, выделенные в 3 месяца и в 8 месяцев хранения сырья (табл. 2.6), по сумме они составили - 88 % и 93 % от общего содержания белков за вычетом НБА и азота хитина.

Для детального рассмотрения изменения растворимости белков внутри фракций приняли за 100 % сумму растворимых белков. Из рис. 2.1 видно, что водорастворимая фракция изменяется незначительно к концу восьмого месяца хранения. В 2 и 3 месяца хранения растворимость остается на одном уровне и составляет 71 %, к 4 месяцам растворимость водорастворимого белка уменьшается до 64 % и остается на том же уровне в 5 месяцев хранения. К шести и восьми месяцам - растворимость увеличивается и составляет 69 и 79 % от суммы растворимых белков соответственно.

Растворимость солерастворимых белков увеличивается с 5 до 13 % от суммы растворимых белков к 6 месяцам хранения и уменьшается до 5 % к восьми месяцам хранения.

У щелочерастворимой фракции наблюдается тенденция к уменьшению растворимости белков с 24 до 15 % от суммы водорастворимых белков.

По литературным данным [1, 4, 7] щелочерастворимая фракция частично состоит из денатурированных миофибриллярных белков, а они, в свою очередь, содержат часть водорастворимых белков. Очевидно, при хранении в результате автолиза белки переходят из одной фракции в другую. Так, например, в 4 и 5 месяцев хранения при уменьшении растворимости водорастворимого белка увеличивается растворимость щелочерастворимого белка (рис. 2.1). А в 8 месяцев хранения при уменьшении растворимости щелочерастворимого белка увеличивается растворимость водорастворимого белка (рис. 2.1).

Таким образом денатурационным изменениям подвергаются и водо-, и-соле и щелочерастворимые белки в процессе хранения сырья.

К концу восьмого месяца растворимость белков остается высокой. Но вместе с высокой растворимостью белков увеличивается содержание липидов, поэтому с целью получения белковых продуктов целесообразно использовать сырье до 6 месяцев хранения.

2.1. Получение белковых кислотных гидролизатов

В мае месяце этого года в М_нрыбхозе СССР на дегустационном совещании была рассмотрена продукция, полученная на основе белковых кислотных и ферментативных гидролизатов из рыбы, а также продукция с добавлением белкового ферментативного гидролизата из криля. Вся рассмотренная на дегустационных совещаниях продукция получила одобрение (протокол № 2а от 14 мая 1980 года и № 2-р от 15 мая 1980 года).

Ферментативные гидролизаты обладают высокой биологической ценностью, в кислотных гидролизатах лучше вкусовые качества. Поэтому встал вопрос о получении кислотного гидролизата из криля.

В соответствии с протоколом дегустационного совещания, утвержденным 29 мая 1980 года заместителем Министра рыбного хозяйства СССР тов. ГУЛЬЧЕНКО А.М., ВРПО "СЕВРЫБА" поручило ПТО "СЕВТЕХРЫБПРОМ" (письмо № П1/44-6 от 09.07.80 г.) ускорить работы по получению опытных образцов кислотных гидролизатов из криля и продукции на их основе.

Учитывая важность задачи, считать данное поручение особо важным заданием.

Для выполнения указанных работ использовали криль, выловленный в декабре и апреле месяце, освобожденный от панциря.

Полученные кислотные гидролизаты содержали 2,0-6,0 % влаги; 4,9-6,0 % общего азота; 0,6-1,0 % жира; 2,8-3,5 % азота аминокислот и 50-57 % соли.

Выход сухого кислотного гидролизата в % к массе криля в среднем составлял 10,5.

Был изучен аминокислотный состав пищевых крилевых гидролизатов. Результаты исследований приведены в таблице 2,7. Рассчитаны аминокислотные scores этих продуктов (табл. 2,8). В пищевых гидролизатах присутствуют все аминокислоты, в том числе и незаменимые, включая триптофан, содержание которого минимально: в ферментативных гидролизатах и автолизатах находится на уровне 4 мг/г белка, в кислотных около 2 мг/г белка. В Максимальном количестве содержится глутаминовая кислота. Лимитирующей аминокислотой во всех продуктах является триптофан, score которого (20-40) %.

Опытные образцы гидролизатов отправлены в Киевский институт гигиены питания для определения биологической ценности и безвредности.

Гидролизаты из криля, так же как и гидролизаты из мойвы, хорошо растворимы в воде, прозрачны, имеют специфический запах, свойственный данному виду продукции. Они могут быть использованы для приго-

Аминокислотный состав пищевых гидролизатов,
мг/г белка

Таблица 2.7.

АМИНОКИСЛОТЫ	Фермен-	Автоли-	Кислот-	Фермен-	Кислот-
	татив-	зат це-	ный	татив-	ный
	ный	лого	гидро-	ный гид-	гидро-
	гидро-	крыля	лизат	ролизат	лизат
	лизат		из ос-	из мяса	крыля
	из це-		татков	крыля	
	лого		после		
	крыля		фермен-		
			татив-		
			ного		
			гидро-		
			лиза	кры-	
			08		
Триптофан	4,14	2,08	2,60	4,03	2,44
Лизин	108,81	42,10	102,63	103,77	134,43
Гистидин	17,77	12,48	26,81	14,51	45,36
Аланин					
Аргинин	57,02	36,80	78,19	77,18	70,70
Цистеиновая к-та					
Аспарагиновая к-та	85,01	53,85	111,99	98,40	175,15
Треонин	41,78	18,63	50,21	42,61	48,12
Серин	31,32	14,77	32,73	32,61	45,73
Глутаминовая к-та	128,57	81,73	117,75	130,51	131,33
Пролин	26,68	11,87	19,66	21,22	19,44
Глицин	96,35	54,84	54,01	84,69	55,89
Аланин	55,71	32,72	55,09	47,41	61,03
Цистин					
Валин	48,69	22,41	51,90	52,66	47,83
Метионин	30,06	12,85	20,31	25,23	37,51
Изолейцин	44,91	18,42	38,58	42,60	51,04
Лейцин	58,86	29,98	89,08	57,66	62,99
Тирозин	26,80	9,50	44,43	31,38	42,56
Фенилаланин	36,31	27,19	45,63	41,21	49,62

Аминокислотные скорости пищевых гидролизатов, %

Таблица 2.8.

АМИНОКИСЛОТЫ	С К О Р				
	Фермента- тивный гидроли- зат из мя- са криля	Кислотный гидроли- зат из ос- татков от- фермента- тивного гидролиза- криля	Автолизат целого криля	Фермента- тивный гидроли- зат цело- го криля	Кислотный гидроли- зат криля
Триптофан	40	26	21	41	24
Лизин	188	186	76	197	243
Треонин	106	125	46	104	120
Валин	105	103	44	97	95
Метионин	72	58	36	85	106
Изолейцин	106	96	46	112	127
Лейцин	82	127	42	84	89
Тирозин +фенилаланин	121	150	61	105	153

товления соусов, сухих супов, бульонных концентратов и паст.

Получаемый панцирь по своему составу не отличается от панциря, полученного в процессе обработки криля для ферментативного гидролиза и может служить сырьем для получения хитина и китозана.

В течение этого года были также проведены работы для сбора и обработки материала, на основании которого был определен ориентировочный выход готовой продукции и разработан проект нормативно-технической документации по приготовлению кислотных гидролизатов из криля.

В следующем году будут проведены работы с целью уточнения полученных результатов.

Поскольку способ приготовления кислотного гидролизата из криля может составить предмет изобретения, подробные данные в отчете не приводятся.

2.2. Получение белковых концентратов

Щелочной концентрат из криля (технология приготовления приводится в отчете 1979 года), хранившийся 3 месяца до экстракции жира, содержал после трехразовой экстракции липидов изопропиловым спиртом 9,59 % влаги, 1,5 % жира (по Блану), 80,33 % общего белка и 9,22 % зола, четвертая промывка изопропиловым спиртом эффекта не дала [17].

Были определены функциональные свойства этого препарата.

Растворимость определяли по Спинелли [17, 18], для чего щелочной белковый концентрат растворяли в дистиллированной воде с pH 7,0; набухаемость - по количеству влаги, удерживаемой 1 г продукта [19, 20]; пенообразующую способность (%) - после встряхивания в течение 2 минут навески белкового препарата в воде (60 встряхиваний в минуту) [21]; стойкость пены (%) - по высоте пены после 15-минутного стояния, отнесенной к первоначальной высоте в см [21].

Данные функциональных свойств щелочного белкового концентрата приведены в таблице 2.9 в сравнении с теми же свойствами щелочных белковых концентратов из мелких рыб, полученных в АтлантНИРО [22].

Из данных таблицы 2.9 видно, что препарат из криля при низкой растворимости и пенообразующей способности обладает хорошей набухаемостью.

Функциональные свойства сухого препарата белка из криля, выделенного щелочным способом, в сравнении со щелочным препаратом белка из мелких рыб, полученного в АтлантНИРО

Таблица 2.9.

	Щелочной концентрат			
	Анчоус	Зеленоглазка	Рыба лист	Криль
Белковые вещества	91,9	92,9	91,8	80,30
Растворимость, %	20,5	23,3	25,2	1,00
Набухаемость, г воды/г белка	2,4	3,7	3,0	20,0
Пенообразующая способность, %	204	189	296	45,00
Стойкость пены, %	76	78	81	7,14
pH	4,3	4,3	4,5	3,75

pH белков (10 % раствор препарата), выделенных из рыб, фактически равно изоэлектрической точке названных мышечных белков этих рыб [22]. Это же свойство характерно и для белков криля. Видимо поэтому, свойства сухих белков практически не зависят от используемых для их выделения из сырья экстрактов [22].

Так как в криле водорастворимые белки составляют примерно 60 % от общего содержания белков (табл. 2.5), а целочерстворимый концентрат получается с низкими функциональными свойствами, решили получить водорастворимый белковый концентрат из криля.

С этой целью в текущем году провели экспериментальную работу по определению оптимальных условий для выделения водорастворимых белков однократной экстракцией. Проверяемыми параметрами были: pH экстрагирующей жидкости, температура при перемешивании, время перемешивания, соотношение фарш:растворитель. Сырьем служил криль январский.

Растворимый белок в супернатантах определяли по методу Лоури [12].

Влияние pH среды на экстрагируемость водорастворимого белка криля

Таблица 2.10.

pH среды	! % водорастворимого белка на сырой вес
5,0	0,92
7,0	2,95
7,4	3,18
7,6	3,54
9,0	3,49

pH среды доводили 0,1 и HCe . Из данных таблицы 2.10 видно, что при соотношении фарш:растворитель 1:2, времени экстракции 1 час при перемешивании на магнитной мешалке при комнатной температуре, наибольшее количество водорастворимого белка выделяется при pH среды - 7,6, то есть при значении pH равному pH фарша криля.

Влияние температуры на экстрагируемость водорастворимого белка из криля

Таблица 2.11.

Температура, °C	! % водорастворимого белка на сырой вес
20-22 °C	3,50
40 °C	2,50
10 °C	2,76
0 °C	3,29

Из данных таблицы 2.II видно, что лучше экстрагируются белки при температуре 0 °С и 20-22 °С (рН среды 7,6, остальные параметры те же).

Влияние объема воды на экстрагируемость
водорастворимого белка

Таблица 2.I2.

Соотношение фарш:вода | % водорастворимого белка на сырой вес

I:2	3,52
I:4	3,66
I:6	4,14

С увеличением соотношения фарш:вода увеличивается значительно и выход белка (табл. I.I2), но при осаждении белка при наименьшем объеме супернатанта пойдет и меньшее количество кислоты и следовательно будет меньше объем утилизируемых отходов, остановились на соотношении фарш:вода = I:2.

Время экстракции не оказывает существенного влияния на выход водорастворимого белка (при настаивании в интервале 0,5-2,5 часа выход практически не изменялся (3,45-3,63 %)).

Оптимальные условия для выделения водорастворимого белка следующие: соотношение фарш:вода - I:2, рН экстрагирующей среды равно рН фарша криля, время экстракции 30 минут, температура экстракции 20-22 °С. В этом режиме выделяется 39 % водорастворимого белка от истинного содержания белка или 59 % от суммы всех растворимых белков, или 78 % от водорастворимого белка.

При выделении щелочерастворимого белка в режиме: соотношение фарш:0,03н NaOH - I:2, рН экстрагирующей среды 9-10, времени экстракции I час, температура экстракции 45 °С, выделяется 24 % щелочерастворимого белка от истинного содержания белка или 35 % от суммы растворимых белков.

По выбранным оптимальным условиям произвели лабораторную обработку водорастворимого белка по следующей схеме.

Схема получения водорастворимого концентрата
из криля

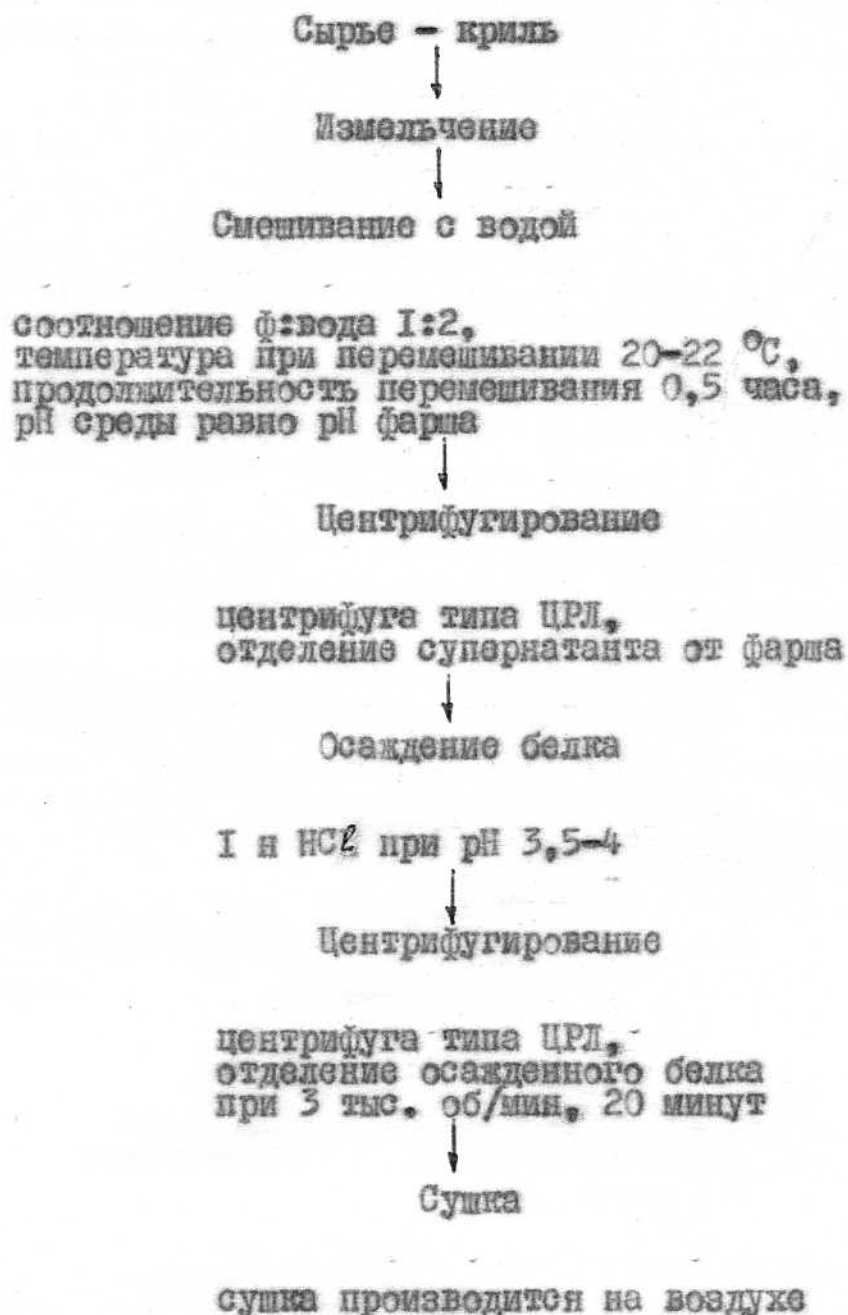


Рис. 2.3.

Выход продукта (водорастворимого белка) составляет в среднем 5,5 % от сырья.

Химический состав необезжиренного продукта:

влага - 11,8; жир - 13,05; общий белок - 56; зола - 2,65; НБА - 2,5 % на сырой вес.

С водорастворимым белком выходит большое количество липидов.

Производство белковых концентратов возможно лишь при наличии эффективных способов, обеспечивающих количественное удаление из рыбы или морепродуктов жира. Исследованиями *Spinelli, Kamy, Miller* было установлено, что белковые концентраты хорошо переносят хранение, когда содержание липидов в них не превышает 0,2 % [23, 24].

В последние годы для экстракции липидов все большее применение находит этанол. Он менее токсичен чем изопропанол, точка кипения этанола ниже, чем у изопропанола и стоит он значительно дешевле последнего. Этанол является полярным растворителем, способным разрушить жиро-белковую фракцию, которую образуют фосфолипиды с белками, кипящий этанол удаляет свободные липиды, большую часть связанных липидов и другие компоненты, обладающие неприятным запахом [23].

Согласно литературным данным липиды из белкового препарата удаляются трехкратной промывкой органическим растворителем до содержания липидов 0,2 %, при соотношении белкового препарата и растворителя 1:5, температуры экстракции 70 °С и продолжительности контакта с органическим растворителем 15 минут, четвертая промывка практически не дает эффекта [25].

Длительный контакт с органическим [25] растворителем и высокая температура вызывает сильное обезвоживание продукта и следовательно денатурацию белка и потерю растворимости. Растворимость щелочного концентрата из криля до экстракции жира 18 %, после трехкратной горячей экстракции изопропиловым спиртом менее 1 % [17].

В этом отчетном году провели экспериментальную работу по обезжириванию водорастворимого концентрата одноразовой экстракцией этиловым спиртом, при температуре 0 °С и 70 °С, соотношении белкового продукта и растворителя 1:5, времени экстракции 30 минут.

Сырьем для исследования служил криль ионьский. Для небольших лабораторных наработок брались навески по 200 г гомогенизированного фарша из целого криля. Нарботка водорастворимого концентрата проводилась по схеме, описанной ранее (стр. 34). При оптимальных условиях (соотношение фарш:вода - 1:2, pH среды равному pH фарша, время экстракции 30 минут, температура при перемешивании 20-22 °С) из криля ионьского выделили 28 % растворимого белка от суммы всех раствори-

ных белков. Выход белкового продукта необезжиренного 3,9 %, обезжиренного при 0 °С - 2,8 %, обезжиренного при 70 °С - 2,5 %.

Химический состав белковых продуктов приведен в таблице 2.13.

Из данных таблицы 2.13 видно, что липиды из водорастворимого белкового концентрата при 0° и 70 °С этиловым спиртом не экстрагируются.

Это подтверждается и данными экстракции липидов из концентрата водорастворимого криля январского.

Химический состав водорастворимых концентратов
из криля

Таблица 2.13.

Сырье	Наименование продукта	Влага	Липиды	ОБ	Зола
Криль ионьский	Водорастворимый белковый концентрат, обезжиренный этиловым спиртом: при 0 °С	5,40	20,50	63,50	0,82
	при 70 °С	6,75	17,40	62,80	1,60
Криль январский	Водорастворимый белковый концентрат, обезжиренный: при 0°С	5,75	14,50	56,31	-
	необезжиренный	11,80	13,05	55,80	2,65

Это происходит, очевидно, из-за того, что липиды криля отличаются высоким содержанием мононенасыщенных кислот, а также и полиненасыщенных кислот [26].

Можно предположить, что они образуют с водорастворимым белком комплексы, которые не подвергаются экстракции органическим растворителем ^{это предположение подтверждают} - данные по балансу липидов (табл. 2.14). Липиды в белковых продуктах и исходном сырье определялись по методу Совслета, который не дает возможности определить прочносвязанные липиды. Таким образом с водорастворимой фракцией извлекается большая часть липидов, плохо экстрагируемых этиловым спиртом.

Очевидно, следующим этапом при разработке технологической схем получения изолятов из криля будет получение целочерстворимого белка после отделения водорастворимого белка.

Химический состав исходного сырья и промежуточных
продуктов при получении белкового водорастворимого
концентрата

Таблица 2.14.

Наименование образца	Навеска в г	Влага	Липиды	Белок	Зола
Фарш из криля целого	200	77,54	2,92	10,17	3,02
Обезжиренный при 0 °С бел- ковый продукт	5,6	5,40	20,5	63,5	0,82
Плотный остаток фарша после отделения водорастворимого супернатанта	92,4	80,4	0,39	12,19	2,44
Фильтрат после отделения осажденного белка	465	97,7	0,18	0,73	0,50

3. ИССЛЕДОВАНИЯ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГИДРОЛИЗАТОВ В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТОВ ПИТАТЕЛЬНЫХ СРЕД

Питательные среды являются важнейшим элементом в любом микробиологическом исследовании. На них осуществляется выделение чистых культур из сложных ассоциаций, в которых они обычно встречаются в природе и изучение морфологических, культуральных свойств или продуктов жизнедеятельности микроба.

При составлении питательных сред особо важное значение имеет вопрос о создании оптимальных условий роста и разложения бактерий. Для этого они должны иметь в своем составе все необходимые элементы: азот, углерод, кислород, неорганические соли, факторы роста; быть достаточно влажными и изотоническими, иметь определенное значение pH, быть стерильными. Большинство питательных сред должны быть прозрачными.

Известно большое количество питательных сред для культивирования микроорганизмов (более двух тысяч наименований было классифицировано Левином и Шенлейном еще в 1930 году), но число ингредиентов, являющихся их неотъемлемыми компонентами, относительно невелико. Однако качественный диапазон этих сред весьма широк — от растворов неорганических солей, на которых могут расти автотрофы, до сложных питательных сред, приготавливаемых из мясных гидролизатов, обогащенных кровью и сывороткой; ими обычно пользуются для выделения патогенных микроорганизмов типа стрептококков, отличающихся высокой требовательностью к составу питательной среды [27]. Различают два основных типа питательных сред: так называемые синтетические среды, главные составные части которых точно известны, и эмпирически подобранные питательные среды природного происхождения, состав которых точно не известен (к ним относятся пептоны, приготавливаемые из частично гидролизованного белка). В настоящее время среды неизвестного состава типа бульонов, приготовленных из перевара, используются весьма широко. Эти питательные среды представляют собой смесь продуктов распада белков, образующихся при их гидролизе. Существует два основных метода гидролиза:

а) кислотный гидролиз, обычно проводимый с помощью HCl. Его применяют для приготовления полных гидролизатов частично очищенных белков (казеина, желатины);

б) ферментативный гидролиз, осуществляемый действием ферментов (пепсина, панкреатина, трипсина или папаина, протосубтилина).


Действие ферментов приводит лишь к неполному гидролизу, в результате которого образуются так называемые пептоны. Как правило, на пептонных питательных средах микроорганизмы ^{растут} лучше, чем на питательных средах, приготовленных из полных гидролизатов или смесей аминокислот. При ферментативном гидролизе — более мягком методе по сравнению с кислотным — вероятно, сохраняются лабильные факторы роста.

В настоящее время среды неизвестного состава используются весьма широко. Как правило, приготавливаются они из высококачественного сырья — мяса. В последнее десятилетие в практику вошли и повсеместно применяются среды, приготовленные из кильки I сорта.

С 1961 года в Дагестанском НИИИС налажен выпуск этих сред. Объем производства по сырью — 1200 тонн в год, мощность по готовой продукции составляет 460 т/год. По данным Дагестанского НИИИС спрос на выпускаемую продукцию удовлетворяется всего лишь на 40 %. Микробиологические среды производятся в следующем ассортименте:

- бактоагар Плоскирева;
- питательный агар;
- среда Эндо;
- среда Левина;
- среда Гисса с лактозой;
- среда Гисса с глюкозой;
- среда Гисса с сахарозой;
- среда Гисса с маннитом;
- среда Гисса с мальтозой;
- висмутсульфит агара;
- среда Бучина;
- сухой питательный агар "Д";
- среда для определения токсигенности дифтерийных микробов;
- казеиново-угольный агар;
- гидролизат-паста;
- среда КОДА;
- сухой питательный бульон;
- жидкие бульонные среды;
- жидкие агаровые среды.

Основой для приготовления большинства сред служит гидролизат рыбный концентрированный, который получают из кильки путем гидролиза ферментом, поджелудочной свиной железы (рис. 3.1). Высушиванием пасты получают сухой питательный бульон.

Примером технологического процесса получения кислотных гидролизатов в Дагестанском НИИПС может служить схема получения гидролизата казеина , представленная на рисунке 3.2.

Однако в связи со сложившейся обстановкой килька находит более рентабельное применение, т.е. полностью используется на пищевые цели.

Вот почему в настоящее время так актуален вопрос замены старого и изыскания нового вида сырья для производства микробиологических сред.

Работы по изысканию нового сырья для микробиологических сред в нанемотделе идут по двум направлениям:

1. Исследуется возможность использования в качестве сырья мойвы различных сезонов лова.

2. Возможность использования антарктического криля.

Кроме этого ведутся исследовательские работы по использованию в качестве сырья для м/б сред отходов от производства пищевых гидролизатов.

За основу требований, предъявляемых к гидролизатам для микробиологических сред, были взяты показатели, характеризующие рыбный концентрированный гидролизат (пасту) и сухой питательный бульон, которые выпускаются Дагестанским НИИ питательных сред (таблицы 3.1, 3.2) /28, 29, 30, 31, 32/. Одним из определяющих химических показателей качества препаратов следует считать содержание сухих веществ (55-60 % для пасты и 93-95 % - для сухого питательного бульона), а также значение pH (7,3-7,5 - для пасты и 7,0-7,2 - для сухого питательного бульона).

Основные бактериологические показатели отражают интенсивность роста тест-микробов при посеве методом серийных разведений. Для гидролизата рыбного концентрированного (паста) в качестве тест-штаммов используются следующие культуры микроорганизмов: *Corynebacterium diptheroides* № 1911 и *Streptococcus scarlatinae* Dick - I, через 48 часов культивирования эти культуры должны дать рост в 3-9 пробирках в виде равномерного помутнения придонного осадка; для сухих сред в качестве тест-культур используются следующие: *Corynebacterium diptheroides* № 1911, *Streptococcus Dick*, *Shigella flexneri* Ia № 8516, *Salmonella typhi* H-901. Среда признается качественной при условии, если каждая из тест-культур дает рост через 48 часов инкубации в виде придонного осадка легко "разбиваемого" при встряхивании пробирки, не ниже, чем из раз-

Технологическая схема получения гидролизата рыбного
концентрированного

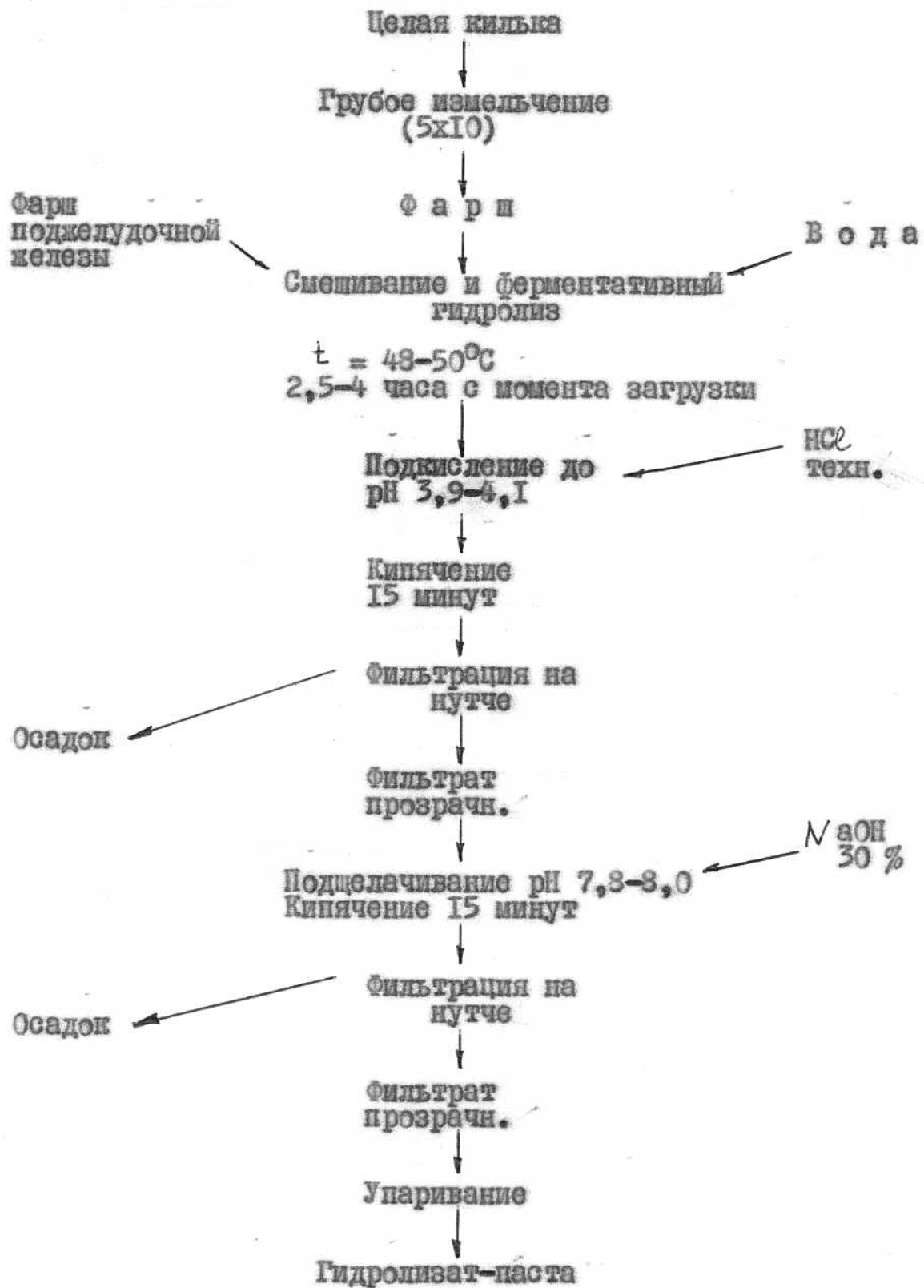


Рис. 3.1.

Технологическая схема получения гидролизата казеина

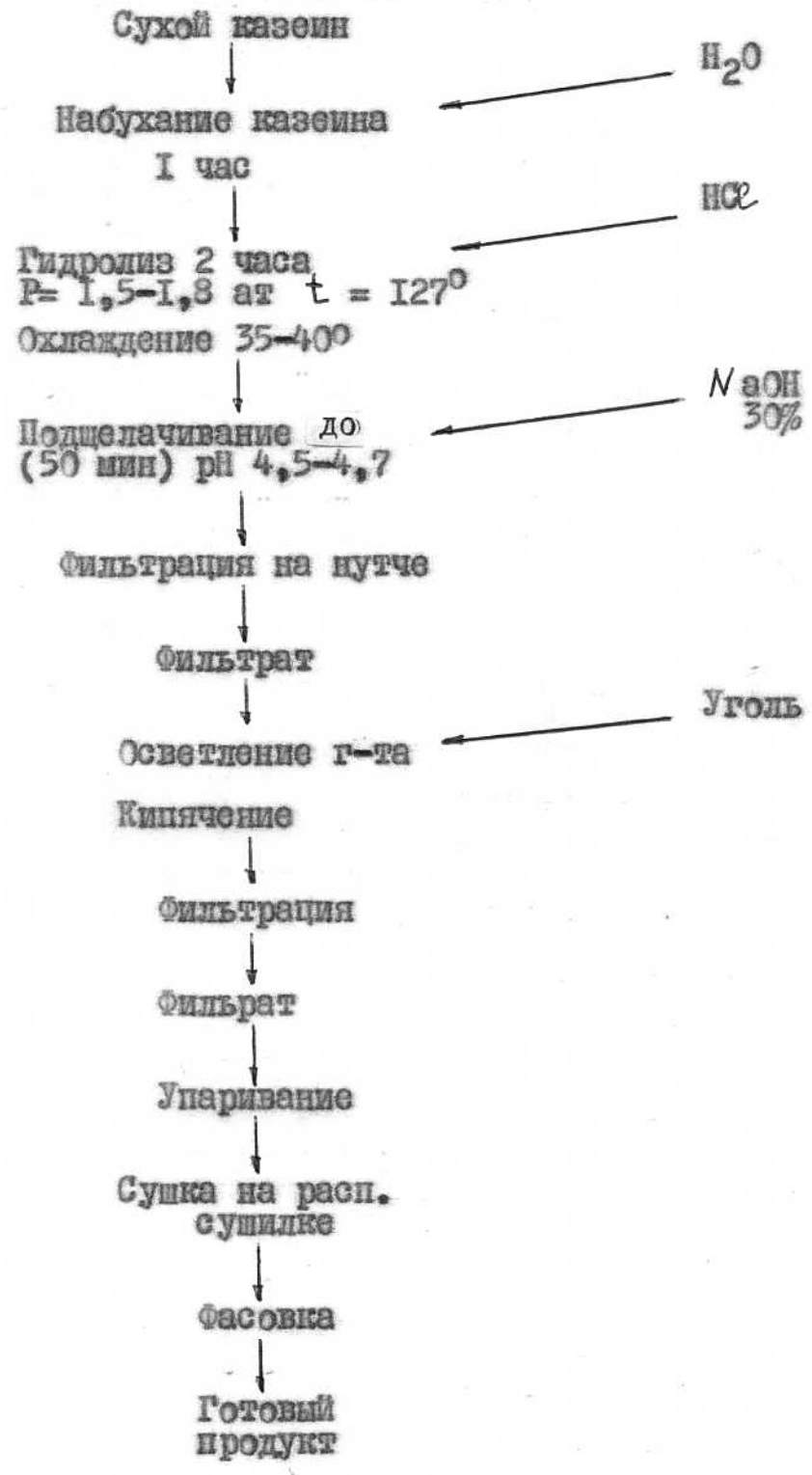


Рис. 3.2.

Таблица 3.1.

Основные физико-химические показатели препаратов, применяемых для приготовления питательных сред (Даг. НИИПС)

Наименование препарата	Консистенция, цвет	Растворимость	Прозрачность	pH	Зола %	Су-хие в-ва %	Вла-га %	Об-щий азот %	Амин-ный азот %	Пеп-тоны %	Трип-то-фан %	Хло-риды %
1. Гидролизат рыбный концентрированный (паста)	Пастообразный продукт, темно-коричневого цвета	Легкораствормый в воде при нагревании	4-5 % р-р по сле ф-ции дб. прозрачн. светло-желтого цвета	pH 4-5% 7,5-7,3-7,5	7,5-3,5	55-60		6,7	2,6-3,0	16-20	2,5-3,0	4,2-5,4
2. Питательный бульон сухой	Порошок светло-кремового цвета	1,5-препарата легко растворимы в 100 мл воды при кипячении в течение 1-2 мин	1,5% раствор после фильтрации должен быть прозрачным	pH 1,5% р-ра 7,0-7,2			не более 7 %		3,5-4,7			33+40
3. Кислотный гидролизат казеина	Гигроскопичный порошок белого цвета	Легкораствормый в воде при нагревании	1% раствор - прозрачный	pH 1% р-ра 4,5±±0,1			не более 7%		0,14±±0,01			21±±0,5

Бактериологические показатели препаратов, применяемых для приготовления питательных сред

Наименование препарата	Разведение 10^{-7} (50 млн кл/мл)				Разведение 10^{-3} (5 млн кл/мл)				Выделение индола	Выделение сероводорода	Br. abortus 19-BA	Срок годности
	Cor. diphtheroides	Str. scarlatinae Rich I	Shigella Ia	Salmonella H-901	Cor. diphtheroides	Str. scarlatinae	Shigella Ia	Salmonella H-901				
1. Гидролизат рыбный концентрированный					Через 18 часов инкубирования рост до 3-9 пробирки							1 год
2. Питательный бульон сухой	Отчетливое визуальное помутнение бульона через 20-48 часов инкубации во всех пробирках				Отчетливое визуальное помутнение бульона через 20-48 часов инкубации во всех пробирках				Четкая реакция розовое окрашивание		(почернение)	2 года
3. Кислотный гидролизат казеина											Через 3-5 суток инкубации на среде должно вырасти около 30% колоний от числа засеянных клеток	3 года

ведения 10^{-7} на всех трех засеянных пробирках и не менее, чем в одной из трех засеянных пробирок из разведения 10^{-8} . Реакции на сероводород (почернение) и индол (розовое окрашивание) должны быть четкими.

3.1. Получение основ питательных сред из криля

Одним из перспективных объектов промысла является криль. Запасы криля огромны и оцениваются в 1000 млн тонн [33].

Исследовательские работы по получению основ для приготовления питательных сред из антарктического криля велись по основным двум направлениям: получение ферментативных гидролизатов и автолизатов как из целого криля, так и из мяса криля. Основные различия между двумя этими методами заключаются в последовательности (отделения) панциря. В случае гидролиза целого криля панцирь отделяется уже после ферментации, при получении гидролизата из мяса криля на ферментацию подается криль после предварительного отделения панциря.

Основной характеристикой процессов может служить степень гидролиза, которая показывает полноту расщепления белков и вычисляется по формуле:

$$N = \frac{A_{ам}}{A_{общ}} \times 100 ,$$

где: N - степень гидролиза, %;

$A_{ам}$ - содержание аминокислотного азота в проферментированной смеси, кг;

$A_{общ}$ - содержание общего азота в сырье, кг.

Криль обладает очень активной ферментной системой. Протеолитические ферменты криля наиболее активны в области температур (40-50) и значений pH 7 [34]. Представляло интерес проверить целесообразность использования для получения гидролизатов, собственных ферментов криля, т.е. провести автолиз сырья. Проведенные как в лаборатории, так и на оборудовании макета линии эксперименты по получению автолизатов показали, что процесс автолиза протекает по-разному в зависимости от времени вылова криля и степень гидролиза этого процесса невысокая.

Для ускорения и стабилизации процесса гидролиза белков используются ферментные препараты - пептидазы, с помощью которых ускоряется реакция расщепления белков.

В своей работе мы использовали ферментный препарат протосубтилин различной степени очистки. Анализ полученных данных показал, что при получении гидролизатов для микробиологических сред целесо-

образнее использовать протосубтилин с низкой степенью очистки. Кроме этого были уточнены оптимальные количества выбранного фермента, необходимые для нормального ведения процесса гидролиза.

На оборудовании макета линии проводилась отработка технологического процесса. Особое внимание было уделено стадиям, на которых происходит освобождение гидролиза^{та} от сопутствующих белков и фосфатов. Для этого уточнили изоэлектрическую точку белков криля, кроме того оптимальное значение pH при подщелачивании, а также время кипячения смеси. Выбранные условия гарантируют полное удаление фосфатов и остаточных пептидов, а также исключают дополнительную стадию — повторное подкисление смеси.

В лабораторных условиях был исследован процесс фильтрации кислой крилевой суспензии. Сравнивалось время фильтрации равных объемов смеси с температурой (20-22) °C и после ее прогрева, параллельно исследовалось влияние созревания осадка на скорость фильтрации (порции прогретой смеси выдерживались до фильтрации в течение 1, 2, 3, 4, 5-ти часов). Установлено, что созревания осадка не происходит поэтому ускорение фильтрации может быть достигнуто лишь за счет прогрева фильтруемой смеси.

После проведенных доработок принята технологическая схема получения основ микробиологических сред из криля, которая представляет предмет изобретения, и поэтому приведена в отчете быть не может.

По отработанной технологии было проведено несколько **наработок** продукта для расчета материального баланса процесса — уточнения выхода продукта по стадиям определения количеств отходов и потерь процесса. В процессе производства образуются отходы, которые **могут** быть утилизированы. Так, например, крилевый панцирь может быть использован для получения хитина и хитозана (см. 4 раздел настоящего отчета), непрогидролизированный белок может использоваться в качестве корма для животных.

3.2. Отработка технологии получения основ питательных сред из мойвы

Мойва относится к маломерным видам рыб, используется она на пищевые цели в настоящее время ограниченно. Направление же этого сырья для нужд микробиологической промышленности более рентабельно, чем получение кормовой муки.

В лабораторных условиях были проведены предварительные экспериментальные работы по получению из мойвы основ для микробиологических питательных сред. В основу был положен метод приготовления сред

из мясного сырья [27], включающий ферментативный гидролиз белка.

В качестве ферментного препарата был использован протосубтили Г-10х, который применяется и для получения пищевых гидролизатов. Гидролизат получали из обезжиренного фарша мойвы. Полученные в лабораторных условиях ферментативные гидролизаты

были испытаны на культурах тест-организмов. Исследования дали положительные результаты.

Дальнейшие работы по отработке технологического процесса проводились на оборудовании макета линии. Общий выход продукта в пересчете на целую мойву составил 1,14 % (4,33 % от фарша), выход по сухим веществам - 3,56 % (21,70 % от фарша), выход по азоту составил 6,31 %.

Небольшой выход продукта показал, что необходимо искать пути использования отходов основного процесса.

При промывке мойвы 6,5 % исходного азота теряется с промывными водами. С целью использования и водорастворимых белков был проведен процесс получения мойвенного экстракта, который в свою очередь может быть использован в качестве питательного бульона при выращивании микроорганизмов.

Большое количество белковых веществ теряется также с осадком при фильтрации ферментативной смеси, а также с плотным остатком, образующимся при фильтрации экстракта. Эти отходы могут быть утилизированы при помощи кислотного гидролиза смеси, полученный продукт также может быть использован в качестве основы питательных микробиологических сред.

В связи со сказанным вопрос решается с учетом комплексного использования исходного сырья (мойвы). Была предложена следующая технологическая схема приготовления препаратов для микробиологических сред.

Целая мойва измельчается, фарш смешивается с водой и после настаивания центрифугируется. Фугат используется для получения мойвенного экстракта. Плотный остаток подвергается ферментативному гидролизу, после чего подкисляется и фильтруется. Фильтрат нейтрализуется, упаривается и сушится. Готовый продукт - сухой ферментативный гидролизат из мойвы.

Полученный при центрифугировании фугат настаивается в течение трех часов при температуре 60 °С, после чего кипятится для коагуляции белковых молекул и фильтруется. Фильтрат упаривается до содержания сухих веществ около 50 %. Готовый продукт - мойвенный экстракт

Плотные остатки, полученные при фильтрации в процессе ферментативного гидролиза и экстрагирования, подвергаются кислотному гидролизу соляной кислотой. Прогидролизованная смесь нейтрализуется раствором гидроксида натрия до pH 8,2 и фильтруется. Фильтрат упаривается и сушится. Готовый продукт — кислотный гидролизат из мойвы.

Однако, проверка этой общей схемы на оборудовании макета линии выявила некоторые узкие места в технологии. Отработка технологии велась по трем процессам отдельно.

По процессу получения ферментативного гидролизата основной доработки требовала стадия подщелачивания. Значение pH готового гидролизата должно находиться в пределах 7,0–7,2, а упаренного: 7,2–7,5. С другой стороны оптимальная величина pH при подщелачивании с целью выделения фосфатов и остаточных белковых соединений — 8,2. Проверка понижения значения pH ферментативного гидролизата при упаривании показала, что pH изменяется в среднем на 0,3–0,4 единицы. Следовательно, чтобы получить продукт с заданным значением pH, на упаривание надо направлять гидролизат с pH не выше 7,8. В связи со сказанным, при производстве ферментативных гидролизатов из мойвы необходимо ввести дополнительную стадию: подкисление щелочной смеси соляной кислотой до pH 7,6–7,8. При дополнительной нейтрализации раствора выпадение осадка не наблюдается, поэтому смесь можно сразу подавать в выпарной аппарат.

Использование промывных вод является решением вопроса утилизации отходов производства. В основу схемы получения мойвенного экстракта положен принцип водной экстракции аминокислот и пептидов из тканей рыбы [27].

Полученный на оборудовании макета линии мойвенный экстракт удовлетворял микробиологическим требованиям к подобного рода продуктам. Однако, через 2–3 месяца хранения уже становился непригодным для выращивания микроорганизмов. С целью увеличения срока хранения экстракта в него необходимо добавлять консервант. Из литературных данных известно, что при использовании в качестве консерванта хлористого натрия в растворах, содержащих 6–8 % соли, погибают многие виды бактерий группы кишечной палочки, а также ботулинус; при 10% концентрации прекращают рост большинство гнилостных бактерий, при 15% — гнилостных кокков, при концентрации соли в продукте свыше 20% погибают все виды бактерий [35]. Обычно для сохранности гидролизатов добавляется 6–8 % хлористого натрия [36], к весу продукта.

По технологической схеме получения мойвенного экстракта консервант рекомендуется вводить после кипячения экстракционной смеси, т.е. после коагуляции белковых молекул в количестве 3-4 % к объему смеси.

По комплексной технологической схеме использования мойвы предусмотрено получение кислотных гидролизатов из плотных остатков после фильтрации. Гидролизу подвергаются непрореагировавшие при ферментации и оставшиеся в плотной части после экстракции молекулы белка.

В лабораторных условиях проводилась наработка кислотных гидролизатов из остатков от производства ферментативных гидролизатов и экстракта мойвы с целью изучения пригодности их для приготовления микробиологических питательных сред.

Гидролиз проводили при следующих условиях:

азот - кислотное соотношение	- 1:6
концентрация кислоты	- 7 %
продолжительность гидролиза	- 6 час
температура	- 100 °C

Гидролиз вели технической соляной кислотой, нейтрализацию - 33 %-ым раствором каустической соды.

Ход процесса:

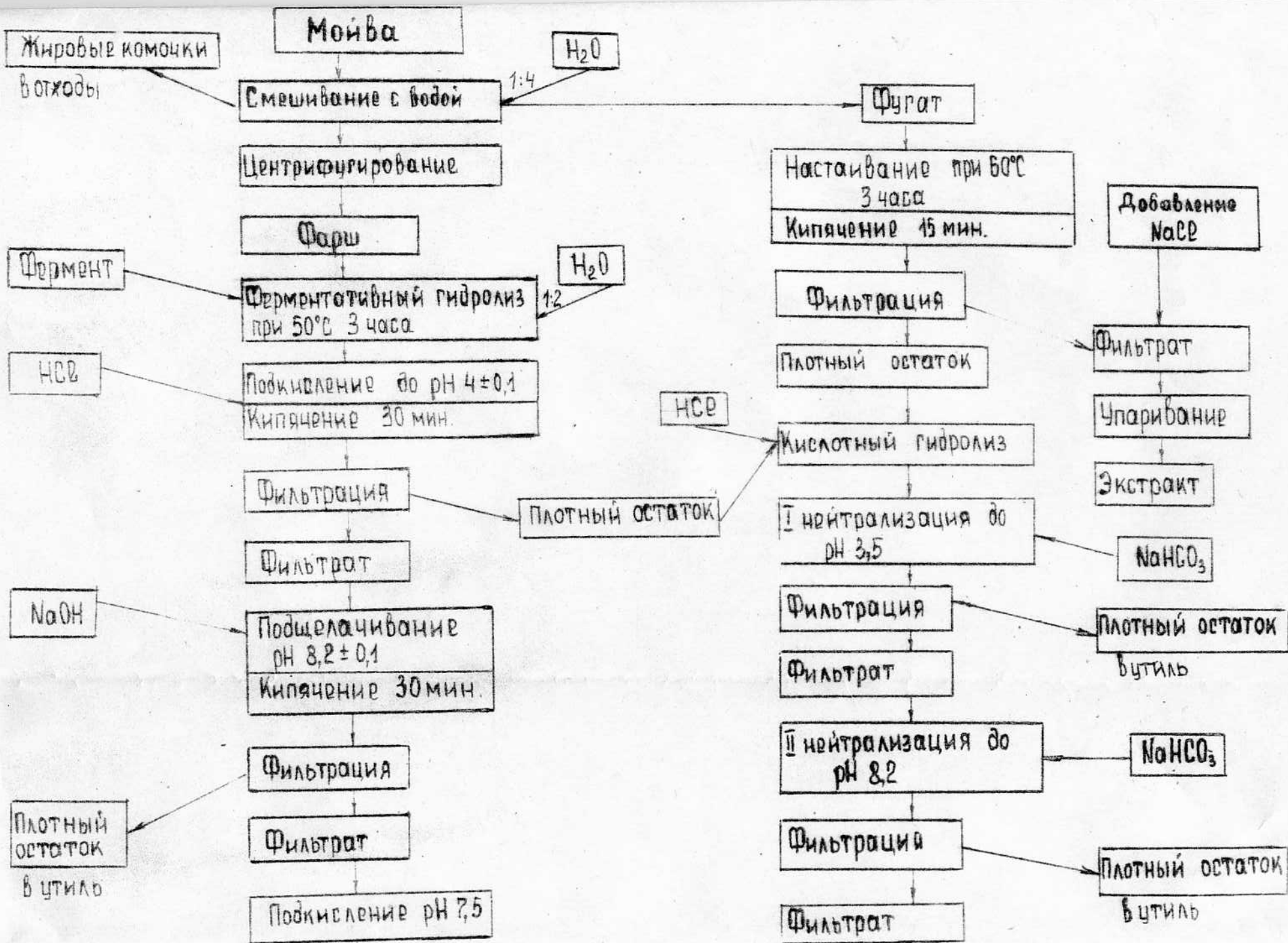
В колбу с обр. холодильником загружали плотные остатки от ферментативного гидролиза мойвы исходное сырье, 7 % соляную кислоту и после прогрева смеси до заданной температуры вели гидролиз в течение заданного времени. После окончания гидролиза смесь охлаждали до 70 °C и нейтрализовали в две ступени: до pH 3,5, отфильтровывали плотный остаток, а гидролизат вновь подщелачивали до pH 8,6, отфильтрованный гидролизат упаривали и сушили в вакуум-сушильном шкафу. Выход процесса - 16,4 %.

Кислотный гидролиз плотного остатка мойвы проводили аналогично только 2-х ступенчатая нейтрализация была заменена на одноступенчатую: кислый гидролизат подщелачивали каустической содой pH 8,5.

Полученные продукты были испытаны на культурах тест-организмов, результат эксперимента показал их полную пригодность для использования в качестве микробиологических питательных сред.

Таким образом, мойва полностью может быть использована для нужд микробиологической промышленности. Потерями по этой технологической схеме переработки мойвы являются лишь плотные остатки, получаемые при фильтрации щелочных растворов.

Комплексная технологическая схема приведена на рис. 3.3.



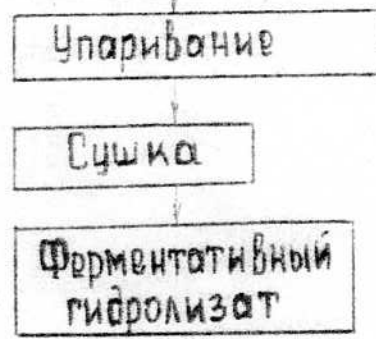


Рис. 3.3. Комплексная технологическая схема получения основ
микробиологических сред из мойвы

3.3. Характеристика образцов и исследование их на культурах микроорганизмов

Все полученные на оборудовании макета линии образцы по своему внешнему виду представляют светло-коричневые гигроскопичные мелкодисперсные вещества со специфическим запахом. Хорошо растворимы в воде при нагревании (1,5 г навески препарата легко растворимы в 100 мл воды). Значение pH водных растворов препаратов колеблется в пределах 6,4-7,6.

Химический состав полученных в течение отчетного периода образцов приведен в таблице 3.3.

Сухие препараты содержат влаги от 2,5 % (в кислотных гидролизатах, полученных в лаборатории) до 11,4 % (в автолизате мяса крыла, приготовленного на линии), количество белка также варьировало в зависимости от метода приготовления и сырья, так в кислотных гидролизатах мойвы его содержание 25-29 %, в ферментативных 77 %, в ферментативных гидролизатах из крыла и его автолизатах: 44-65 %; в мойвенном экстракте 50 %. Содержание жира в препаратах в среднем 0,4-0,8 %, лишь в автолизате из мяса крыла количество жира составило 2,2 %. Содержание соли - около 20 % в ферментативных гидролизатах, и порядка 60 % - в кислотных.

Таким образом видно, что полученные препараты по основным показателям не уступают гидролизатам, изготавливаемым в Дагестанском НИИ питательных сред.

Все образцы полученных гидролизатов были исследованы на пригодность их использования как основ микробиологических сред.

В качестве тест-микробов в работе использованы следующие культуры: *Corynebacterium diphtheroides* 1911, *Shigella flexneri* Ia, *Salmonella typhi* H-901, *Streptococcus hemolyticus* Dick I, полученные из музея Государственного научно-исследовательского института стандартизации и контроля медицинских биологических препаратов имени Л.А. Тарасевича.

Так как получение точных результатов зависит от способа приготовления разведений тест-культуры, серийные разведения ее лучше готовить путем переноса из пробирки в пробирку относительно больших количеств микроорганизма, что уменьшает степень экспериментальной ошибки.

Выращенную на агаровом косячке 18-ти часовую тест-культуру снимают стерильным физиологическим раствором. Из полученной взвеси бактерий по оптическому стандарту мутности готовят разведение, со-

Химсостав образцов гидролизатов для микробиологических
сред, %

Таблица 3.3.

№ серий	Наименование образцов и дата приготовления	pH	Влага	Жир	Общий азот	Амин- ный азот	Соли
1	2	3	4	5	6	7	8
XII	Ферментативный гидролизат из целого крыла (02.04.79г.)	7,35	4,87	0,83	10,35	4,23	22,13
XXIII	Ферментативный гидролизат из мяса крыла (06.06.79г.)	6,40	11,44	0,51	10,16	4,31	17,29
XXII	Автолизат из целого крыла (31.05.79г.)	7,30	6,43	0,76	7,12	3,24	19,66
XIX	Автолизат из мяса крыла (24.05.79г.)	6,80	8,00	2,24	10,48	4,35	21,75
XVIII	Ферментативный гидролизат из целого крыла (лаб. от 4.04)	7,40	8,54	0,47	9,63	2,99	17,77
XI	Ферментативный гидролизат из мойвы (29.03.79г.)	7,30	4,22	0,00	12,30	2,87	19,00
XVI	Ферментативный гидролизат из мойвы (12.04) I	6,90	5,03	0,29	12,10	3,05	13,72
XVII	Ферментативный гидролизат из мойвы (12.04) II	6,90	6,06	0,46	12,70	3,24	10,74
X	Упаренный бульон из промыс- ловых вод мойвы (14.03.79г.)	6,40	48,60	0,84	5,72	1,17	12,40
XIII	Кислотный гидролизат из мой- вы	6,65	2,41	0,43	4,60	2,60	64,50
XIV	Кислотный гидролизат из ос- татков от бульона	7,20	3,35	0,45	4,73	2,80	62,50
XV	Кислотный гидролизат из ос- татков ферментативного гидро- лизата мойвы	6,70	2,84	0,41	4,34	2,49	62,40
IX	Кислотный гидролизат из ос- татков от ферментативного гидролиза мойвы (20.02.79г.)	7,80	2,49	0,80	4,05	2,2	66,50
XXIV	Экстракт мойвы (ноябрьской) линия 3.12.79г. (уп.)		76,73	0,47	2,91		0,60
XXVII	Автолизат из мяса крыла (авг.) от 24.01.80г.	7,54	10,63	3,25	9,69	2,94	30,12
XXVI	Автолизат из целого крыла (авг.) от 21.01.80г.	7,69	8,74	4,80	9,01	3,10	25,88

	1	2	3	4	5	6	7	8
XXIX	Ферментативный гидролизат из мяса криля (авг.) 4,02.80г.	6,70	7,69	0,35	9,87	8,95	23,24	
XXVIII	Ферментативный гидролизат из целого криля (авг.) 28.01.80	6,43	5,46	0,10	10,00	3,40	23,44	
XXX	Ферментативный гидролизат из целого криля (дек.)	6,10	1,27	-	10,51	3,31	22,60	
XXXI	Ферментативный гидролизат из целого криля (дек.)	5,74	1,57	2,19	10,11	3,50	22,60	
XXXII	Ферментативный гидролизат из целого криля (дек.)	7,00	3,29	3,73	10,35	3,83	20,47	
XXXV	Ферментативный гидролизат из апрельского криля от 31.07.80г.	6,80	8,54	2,31	9,02	2,92	31,12	

держатое 1 млрд. микробных клеток в 1 мл, после чего делают серийные десятикратные разведения.

Питательные бульоны из упаренных и сухих гидролизатов готовились по методикам, которые применяются для биологического контроля питательных сред на Дагестанском заводе. При исследовании упаренных гидролизатов в качестве тест-микробов применялись культуры *Streptococcus haemolyticus* Dick I и *Corynebacterium diphtheroides* 1911. Серийные разведения каждой тест-культуры готовятся до 10^{-10} . Посевы инкубируются в термостате при 37°C в течение 48 часов. Через 48 часов инкубирования культуры *Streptococcus haemolyticus* Dick -I и *Corynebacterium diphtheroides* 1911 должны дать рост в 8-9 пробирках, в виде равномерного помутнения или придонного осадка.

За отчетный период было исследовано (табл. 3.4) 5 упаренных гидролизатов, два из которых (1 и 2) контролировались по месяцам в течение года. С 3-мя другими гидролизатами работа продолжается.

Из таблицы 3.4. видно, что упаренные гидролизаты 1 и 2 в разные периоды хранения не всегда отвечали предъявляемым требованиям. Однако общая картина роста тест-культур на испытуемых питательных бульонах вполне удовлетворительна для предварительных анализов.

Для посева тест-микробов на питательный бульон, приготовленный из сухих гидролизатов, делали разведения до 10^{-3} . Для биологической оценки испытуемой серии питательного бульона применяют 4 последних

Характеристика роста *Streptococcus naemolyticus*
 Dick I и *Corynebacterium diphtheroides* 1911
 на питательных бульонах

Таблица 3.4.

Название гидролизата	Срок хранения (мес)	Тест-культуры	
		<i>Corynebacterium diphtheroides</i> 1911	<i>Streptococcus naemolyticus</i> Dick I
1. Упаренный бульон из мойвы для м/б от 15.03.79г.	1	10^{-9}	-
	6	10^{-9}	10^{-9}
	9	10^{-8}	10^{-6}
	12	10^{-10}	10^{-9}
2. Упаренный мойвенный экстракт от 3.12.79г.	0	10^{-8}	-
	2	10^{-6}	10^{-7}
	3	10^{-5}	10^{-8}
	9	10^{-9}	10^{-7}
3. Упаренный гидролизат из целого криля от 21.01.80г.	0	10^{-6}	-
4. Упаренный гидролизат из мяса криля от 24.01.80г.	0	10^{-5}	10^{-6}
5. Упаренный бульон	1	10^{-5}	10^{-7}

разведения (10^{-5} , 10^{-6} , 10^{-7} , 10^{-8}), что соответствует примерно 10000, 1000, 100 и 10 микробным клеткам в 1 мл взвеси. Каждое разведение засевают в 3 пробирки с испытуемым питательным бульоном. Культура *Salmonella typhi* Н-901 засеивается петлей в пробирку с питательным бульоном для проверки способности образовывать сероводород. Культура *Shigella flexneri* проверяется на способность образовывать индол.

Все посеы инкубируются в термостате при 37°C в течение 48 часов.

Питательный бульон признают годным, если наблюдается рост тест-микроба (бактериальная муть или придонный осадок) в 3-х пробирках 10^{-7} разведения и в 1-ой пробирке 10^{-8} разведения.

Для сравнения применяли контрольные посевы тест-культур на питательные бульоны, приготовленные из Дагестанского сухого питательного бульона и гидролизат - пасты.

За отчетный период было исследовано на биологическую активность 13 сухих гидролизатов по срокам хранения (табл. 3.5).

В таблице 3 видно, что 5 гидролизатов (1, 2, 3, 4, 5), полученные в 1979 году, в течение года проверялись по месяцам. Остальные сухие гидролизаты, по мере их получения, исследуются на биологическую активность (табл. 3.6).

Из таблицы 3.6 видно, что сухие гидролизаты в основном удовлетворяют требованиям биологического контроля. Рост тест-культур в большинстве случаев наблюдается в 10^{-7} , 10^{-8} разведениях. После того, как была получена свежая культура *Streptococcus naemolyticus* Dick I из института им. А.А. ТАРАСЕВИЧА, значительно возросли показатели по этим анализам. Следует отметить, что срок хранения гидролизатов не снижает их биологической активности. Особенно хорошие данные получены с культурами *Salmonella typhi* H-901 и *Shigella flexneri* Ia. Во всех анализах биохимические и культуральные свойства тест-микробов не изменялись. Культура *Salmonella typhi* H-901 при посеве на исследуемый питательный бульон во всех случаях образовывала H_2S . Определение индола не проводилось, так как отсутствовали индикаторы.

Работы по исследованию сроков хранения препаратов продолжают-ся.

Образцы гидролизатов были направлены на исследование в ГИСК им. Л.А. ТАРАСЕВИЧА. Ниже приводится заключение, присланное из этого института.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

лаборатории стандартизации и контроля бактериальных питательных сред ГИСК им. ТАРАСЕВИЧА на образцы компонентов питательных сред, поступивших из ЦТО "СЕВТЕХРЫБПРОМ"

В специализированную лабораторию ГИСК им. ТАРАСЕВИЧА на контроль поступили следующие образцы компонентов питательных сред:

- кислотный гидролизат из мойвы;
- ферментативный гидролизат из мойвы;
- кислотный гидролизат из остатков после отделения бульона мой-

вы;

Исследование сухих гидролизатов из мойвы и криля по срокам хранения

Таблица 3.5.

Название гидролизата	Дата выработки	Дата анализа					
		I	II	III	IV	V	У
1. Ферментативный гидролизат из мойвы (январь)	29.03.79г	7.06.79г	14.06.79	17.10.79	26.12.79	26.03.80	
2. Сухой ферментативный гидролизат из целого криля	2.04.79г	7.06.79г	13.07.79г	17.10.79г	28.01.79г	4.04.80г	
3. Автолизат из мяса криля	24.05.79г	7.06.79г	19.11.79г			26.03.80г	
4. Автолизат из целого криля	31.05.79г	14.06.79г	13.07.79г	19.11.79г		26.03.80г	
5. Ферментативный гидролизат из мяса криля	6.06.79г	5.07.79г	26.12.79г	26.03.80г			
6. Автолизат из целого криля (авг.)	21.01.80г	1.02.80г	4.04.80г	11.03.80г			
7. Автолизат из мяса криля (авг.)	24.01.80г	1.02.80г	4.04.80г	24.04.80г	11.03.80г		
8. Ферментативный гидролизат из целого криля	28.01.80г	22.02.80г	10.04.80г	24.04.80г	11.03.80г		
9. Ферментативный гидролизат из мяса криля	4.02.80г	22.02.80г	10.04.80г	24.04.80г	11.03.80г		
10. Ферментативный гидролизат из целого криля (дек.) для м/б	2.04.80г	10.04.80г	21.07.80г	10.10.80г			
11. Ферментативный гидролизат из целого криля (дек.) для м/б	7.04.80г	17.04.80г	21.07.80г	10.10.80г			
12. Ферментативный гидролизат из целого криля	9.04.80г	17.04.80г	21.07.80г	10.10.80г			
13. Сухой ферментативный гидролизат из апрельского криля	31.07.80г	11.03.80г	29.03.80г	10.10.80г			

Результаты исследования биологической активности
гидролизатов по срокам хранения

Таблица 3.6.

Наименование гидролизата	Срок хранения (мес.)	Тест-культуры					H ₂ S
		<i>Salmonella typhi</i> H-901	<i>Migella flexneri</i> 1a	<i>Corynebact. diphtheroides</i> 19H			
I	2	3	4	5	6	7	
1. Ферментативный гидролизат из мойвы (январь) от 29.03.79г.	2	10 ⁻⁸ (3)	10 ⁻⁸ (1)	10 ⁻⁸ (1)	10 ⁻⁷ (1)	+	
	6	10 ⁻⁸ (3)	10 ⁻⁸ (3)	10 ⁻⁷ (3)	р.н.	+	
	9	10 ⁻⁸ (3)	10 ⁻⁸ (3)	10 ⁻⁷ (3)	р.н.	+	
	12	10 ⁻⁸ (3)	10 ⁻⁸ (3)	10 ⁻⁸ (3)	10 ⁻⁷ (3)	+	
2. Сухой ферментативный гидролизат из целого криля от 2.04.79г.	2	10 ⁻⁸ (3)	10 ⁻⁸ (2)	10 ⁻⁸ (1)	р.н.	+	
	3	10 ⁻⁸ (3)	10 ⁻⁸ (3)	10 ⁻⁷ (3)	р.н.	+	
	6	10 ⁻⁸ (3)	10 ⁻⁸ (3)	10 ⁻⁷ (3)	р.н.	+	
	9	10 ⁻⁸ (3)	10 ⁻⁸ (3)	10 ⁻⁷ (3)	10 ⁻⁶ (3)	+	
	12	10 ⁻⁸ (3)	10 ⁻⁸ (3)	10 ⁻⁸ (3)	10 ⁻⁸ (3)	+	
3. Автолизат из мяса криля от 24.05.79г.	0	10 ⁻⁸ (3)	10 ⁻⁸ (3)	10 ⁻⁷ (3)	р.н.	+	
	6	10 ⁻⁸ (3)	10 ⁻⁸ (3)	10 ⁻⁷ (3)	р.н.	+	
	9	10 ⁻⁸ (3)	10 ⁻⁸ (3)	10 ⁻⁸ (3)	10 ⁻⁸ (1)	+	
	12						
4. Автолизат из целого криля от 31.05.79г.	0	10 ⁻⁸ (3)	10 ⁻⁸ (1)	10 ⁻⁸ (1)	р.н.	+	
	1	10 ⁻⁸ (2)	10 ⁻⁸ (2)	10 ⁻⁷ (1)	р.н.	+	
	6	10 ⁻⁷ (3)	10 ⁻⁸ (2)	10 ⁻⁸ (2)	р.н.	+	
	9	10 ⁻⁸ (2)	10 ⁻⁸ (3)	10 ⁻⁸ (3)	10 ⁻⁸ (1)	+	
	12						
5. Ферментативный гидролизат из мяса криля от 6.06.79г.	1	10 ⁻⁸ (3)	10 ⁻⁸ (2)	10 ⁻⁸ (1)	10 ⁻⁷ (2)	+	
	6	10 ⁻⁸ (3)	10 ⁻⁸ (2)	10 ⁻⁸ (2)	10 ⁻⁶ (3)	+	
	9	10 ⁻⁸ (3)	10 ⁻⁸ (3)	10 ⁻⁸ (3)	10 ⁻⁸ (3)	+	
	12						
6. Автолизат из целого криля (авг.) от 21.01.80г.	0	10 ⁻⁸ (3)	10 ⁻⁸ (3)	10 ⁻⁶ (3)	р.н.	+	
	2	-	-	-	-	-	
	6	10 ⁻⁶ (3)	10 ⁻⁶ (3)	10 ⁻⁵ (1)	10 ⁻⁵ (3)	+	
7. Автолизат из мяса криля (авг.) от 24.01.80г.	0	10 ⁻⁸ (3)	10 ⁻⁸ (3)	10 ⁻⁵ (3)	10 ⁻⁶ (3)	+	
	6	10 ⁻⁵ (3)	10 ⁻⁶ (1)	10 ⁻⁵ (3)	10 ⁻⁵ (1)	+	
8. Ферментативный гидролизат из целого криля от 28.01.80	1	10 ⁻⁸ (3)	10 ⁻⁸ (3)	10 ⁻⁸ (3)	10 ⁻⁸ (2)	+	
	2	10 ⁻⁸ (3)	10 ⁻⁸ (3)	10 ⁻⁷ (3)	10 ⁻⁸ (2)	+	
	3	10 ⁻⁸ (3)	10 ⁻⁸ (3)	10 ⁻⁷ (3)	10 ⁻⁸ (3)	+	
	6	10 ⁻⁸ (3)	10 ⁻⁸ (3)	10 ⁻⁸ (3)	10 ⁻⁸ (3)	+	

	I	1	2	1	3	1	4	1	5	1	6	1	7
9. Ферментативный гидролизат из мяса криля от 4.02.80г.	0		10^{-8} (3)	10^{-8} (3)	10^{-8} (3)	10^{-8} (3)	10^{-7} (3)						+
	2		10^{-8} (3)	10^{-8} (3)	10^{-8} (3)	10^{-5} (3)	10^{-5} (2)						+
	3		10^{-8} (3)	10^{-8} (3)	10^{-8} (3)	10^{-5} (3)	10^{-5} (3)						+
	6		10^{-8} (3)	10^{-8} (3)	10^{-8} (3)	10^{-7} (3)	10^{-7} (3)						+
10. Ферментативный гидролизат из целого криля (дек.) для м/б от 2.04.80г.	0		10^{-8} (3)	10^{-8} (3)	-	-							+
	3		10^{-8} (3)	10^{-8} (3)	10^{-5} (3)	10^{-6} (2)							+
	6		10^{-8} (3)	10^{-8} (3)	10^{-8} (2)	10^{-7} (3)							+
11. Ферментативный гидролизат из целого криля (дек.) для м/б от 7.04.80г.	0		10^{-8} (3)	10^{-8} (3)	10^{-8} (3)	10^{-8} (1)							+
	3		10^{-8} (3)	10^{-8} (3)	10^{-7} (3)	10^{-8} (2)							+
	6		10^{-8} (3)	10^{-8} (3)	10^{-8} (3)	10^{-8} (3)							+
12. Ферментативный гидролизат из целого криля от 9.04.80г.	0		10^{-8} (3)	10^{-8} (3)	10^{-8} (3)	10^{-7} (2)							+
	3		10^{-8} (3)	10^{-8} (3)	10^{-7} (3)	10^{-7} (3)							+
	6		10^{-8} (3)	10^{-8} (3)	10^{-8} (1)	10^{-7} (3)							+
13. Сухой ферментативный гидролизат из апр. криля от 31.07.80г.	0		10^{-8} (3)	10^{-8} (3)	10^{-8} (1)	10^{-8} (3)							+
	1		10^{-8} (3)	10^{-8} (3)	10^{-8} (2)	10^{-8} (3)							+
	3		10^{-8} (3)	10^{-8} (3)	10^{-8} (2)	10^{-8} (3)							+

кислотный гидролизат из остатков после ферментативного гидролиза мойвы;

упаренный бульон из мойвы;

ферментативный гидролизат из криля.

Полученные в нашей лаборатории данные по физико-химическим показателям всех 6-ти компонентов соответствовали данным приложенного протокола.

Изучение биологических свойств проведено на моделях как твердых, так и жидких питательных сред, изготовленных на основе ферментативного гидролизата из мойвы, упаренного бульона из мойвы, ферментативного гидролизата из криля. В качестве контроля были использованы: СПА, сухой питательный бульон (ДатНИИПС), МПА лабораторного изготовления.

В качестве тест-штаммов был взят соответствующий набор музейных штаммов, типичных по своим морфологическим, культуральным, биохимическим и серологическим свойствам.

Результаты исследований учитывались по следующим показателям:

1. По чувствительности к росту тест-штаммов;

2. По характеристике и количеству выросших колоний на чашках;

3. По показателю эффективности роста тест-культуры (выход биомассы с 1 мл питательной среды).

Также проведены опыты по отработке оптимального количества белковой основы, необходимого для обеспечения типичного роста микроорганизмов. С этой целью были приготовлены питательные среды на основе ферментативного криля с различным содержанием основы: 10, 15 и 20 г/л питательной среды.

Первые опыты показали, что питательные среды, приготовленные на основе представленных образцов из мойвы (ферментативный гидролизат и рыбный экстракт) по чувствительности были на уровне контрольных сред, а по характеристике и количеству выросших колоний на чашках и по показателю эффективности роста тест-культуры им уступали. Неудовлетворительными были и физические свойства питательных сред, приготовленных на основе вышеуказанных компонентов из мойвы (рыбный экстракт) - наличие осадка.

Питательные среды, приготовленные на основе ферментативного гидролизата из криля обеспечивали во всех случаях типичный, однородный рост колоний, по чувствительности не уступали контрольным средам (СПА, МПА), а по выходу биомассы - превосходили контрольные (при дозировке 20 г/л). При этом следует отметить хорошие физические свойства питательных сред, приготовленных на этой основе.

Таким образом, результаты проверки первых экспериментальных образцов, разрабатываемых объединением "СЕВТЕХРЫБПРОМ" компонентов показали возможность и перспективность их использования для бактериальных питательных сред и позволили наметить пути дальнейших исследований в этом направлении. При этом, следует выделить, как наиболее перспективную, основу из криля, показавшую в проведенных испытаниях наиболее оптимальные результаты.

Зав. лабораторией
стандартизации и контроля
бактериальных питательных
сред

Л.Г. БЕНДАС

Младший научный сотрудник

Т.М. ЛОБАСТОВА

ВЫВОДЫ

Для получения основ микробиологических сред взамен кильки можно использовать и объекты промысла, которые в настоящее время большей частью направляются на получение кормов, в частности, мойву и криль. Вырабатываемые из них автолизаты, ферментативные и кислотные гидролизаты, энетракт являются полноценным белковым компонентом при приготовлении микробиологических сред.

4. ПОЛУЧЕНИЕ ХИТИНА И ХИТОЗАНА ИЗ ПАНЦИРЯ КРИЛЯ - ПОБОЧНОГО ПРОДУКТА ПРИ ПРИГОТОВЛЕНИИ ГИДРОЛИЗАТОВ

Исследовали панцирь криля мороженого и после ферментации. Криль различного сезона лова (октябрьский, ноябрьский, декабрьский, январский, апрельский) с момента вылова до направления на исследование хранился в течение 2-х месяцев при -18°C .

По технологии, разработанной Дальрыбвтузом, для получения хитина из жом после приготовления пасты "Океан" или чистого мяса, требуется пятикратная промывка его водой и двукратная чередующаяся обработка щелочью и кислотой. Поскольку панцирь, выделяемый по технологии приготовления гидролизатов, содержит значительно меньше белка и тем отличается от сырья, исследуемого Дальрыбвтузом, мы проводили работы по снижению расхода воды, кислоты и щелочи на выделение хитина и хитозана с соблюдением требований к продукции, предусмотренных документацией (хитин ТУ 15-01472-77, хитозан высокомолекулярный (для ЦБП) ТУ 15-01482-77).

Для получения сухого панциря жом промывали водой в соотношении 1:10 в течение 3-5 минут при перемешивании, жидкую фракцию отделяли центрифугированием, а промытый панцирь, химсостав которого приводится в таблице 4.1, высушивали при $100-130^{\circ}\text{C}$.

Сухой панцирь из мороженого криля содержит 5,5-6,5 % общего азота и 60-67 % хитина, а из криля после ферментации 3,5-4,0 % общего азота и 50-60 % хитина.

Депротеинизировали панцирь гидроокисью натрия (8 %-ный раствор в течение двух часов при температуре $95-98^{\circ}\text{C}$, соотношение 1:10. Полноту депротеинизации определяли по содержанию белка в гидролизате и промывных водах.

При двукратной обработке щелочью основная масса белковых веществ (95-97 %) уходит в фильтрат уже после первой обработки и лишь следы белка обнаружены в фильтрате после второй обработки щелочью. Таким образом, производить двукратную обработку панциря криля нецелесообразно.

По документации зольность хитина не должна превышать 1 %. Для этого проводилась работа по определению кратности обработок панциря 8 %-ным раствором соляной кислоты.

В хитине панциря криля после ферментации уже после однократной обработки НСс зола менее 1 %.

Химсостав промытого панциря из мороженого криля (1)
и криля после ферментации (2)

Таблица 4.1.

Дата вылова криля	Показатели, %		
	Влага	Общий азот	Хитин
1. Декабрь	76,41	1,45	15,11
	77,35	2,38	16,80
	76,87	1,46	16,20
Январь	79,80	1,38	12,5
Октябрь	83,36	-	11,19
Апрель	78,95	1,56	11,05
2. Декабрь	73,12	1,16	13,7
	67,45	1,28	18,1
	71,12	1,28	19,5

При получении хитина с зольностью менее 1 % из панциря мороженого криля однократная обработка кислотой недостаточна. Работы в этом направлении необходимо продолжить с целью выявления возможных вариантов снижения зольности хитина. Это может быть увеличение концентрации кислоты, времени деминерализации или кратности обработки. Содержание α -глюкозамина во всех образцах хитина выше 50 % и составляет 60-67 % (табл. 4.2).

Выход очищенного хитина от сухого панциря криля колеблется от 18 до 29 %.

Образцы хитозана получали из хитина, дезацетилированием последнего 50 %-ным раствором едкого натра при 98-100 °C. Соотношение хитина и щелочи 1:10.

Выход хитозана от хитина колеблется от 70 до 80 %. Кинематическая вязкость образцов 20-30 сст. С целью увеличения вязкости хитозан изменяли режим обработки панциря апрельского криля при получении хитина:

деминерализовали панцирь 4 %-ной HCl ;
проводили деминерализацию 8 %-ной HCl с последующей депротеи-

Характеристика хитина и хитозана, получаемого из панциря
крыля мороженого (1) и после ферментации (2)

Таблица 4.2.

Дата вылова крыля	Режим обработки панциря	Х и т и н			Хитозан	
		Выход от сухого панциря, %	α -глю- козамин, %	Зола, %	Выход от хитина, %	Вязкость, сст
Январь	1. Неизмельченный, однократная обработка щелочью и кислотой	27,5	56,0	-	78,2	24,7
	—	27,2	60,9	4,50	70,8	20,7
Апрель	—	18,8	66,4	2,52	77,6	22,1
	—	17,4	63,8	3,05	84,0	21,8
	Не измельченный, однократная обработка 3% NaOH и 4% HCl	18,8	61,6	2,95	78,6	29,5
	Измельченный, однократная обработка щелочью и кислотой	18,0	58,7	2,99	76,6	31,5
Ноябрь	2. Не измельченный, однократная обработка щелочью и кислотой	28,0	60,2	0,55	74,0	24,6
	—	28,4	64,2	0,90	82,0	31,2
	—	27,6	58,8	0,51	76,0	18,3

низацией 8%-ной NaOH .

Снижение концентрации HCl до 40 ведет к увеличению вязкости до 29,5 ест против 22 ест, получаемых при обычной обработке панциря, однако при этом зольность хитина возрастает до 2,95 % против 2,52 % (см. табл. 4.2).

Первоначальная деминерализация 8%-ной кислотой с последующей обработкой щелочью не увеличивает вязкость хитозана, однако также zvyšает зольность хитина.

Из-за дефицита сырья, получение хитина и хитозана из панциря криля представляет большой интерес.

Ориентировочная потребность в хитозане для бумажной промышленности составляет 150-200 тонн в год. Для приготовления потребного количества хитозана необходимо переработать в год 40-50 тыс. тонн криля. Применение хитозана при производстве бумаги позволяет повысить ее прочность.

Хитин и хитозан обладают свойствами загустителей, стабилизаторов и коагуляторов. В этом качестве они могут быть использованы в соусах, майонезах, кремовых изделиях.

Хитин может служить материалом для получения глюкозамина, вещества, способного повысить уровень тетрациклина в крови.

Имеются сведения об использовании для заживления ран препаратов, активными ингредиентами которых являются хитин и его производные.

Наличие в молекуле хитина полярных групп позволяет использовать его в ионообменной хроматографии [37].

В В В О Д Ы

1. Использование панциря криля, оставшегося при приготовлении гидролизатов, на хитин ведет к большому снижению расхода воды, щелочи и кислоты, чем при использовании для этих же целей жомы после приготовления пасты "Океан" или чистого мяса.

2. Панцирь перед высушиванием подвергают однократной промывке водой в соотношении 1:10 вместо пятикратной промывки в соотношении 1:20 по документации Дальрыбвтуза.

3. Хитин из панциря криля после ферментации получает однократной чередующейся обработкой щелочью и кислотой. Зольность хитина менее 1 %, α -глюкозамина в пределах от 59 до 64 %.

4. При однократной чередующейся обработке щелочью и кислотой панциря криля мороженого получают хитин, зольность которого от 2,5 до 4,5 %, α -глюкозамин 56-66 %.

5. Вязкость получаемого хитозана 20-30 сст. При снижении концентрации HCl в два раза при получении хитина вязкость хитозана несколько увеличивается, однако возрастает зольность хитина.

6. Качество исходного сырья (в данном случае панцирь криля мороженого, либо после ферментации) на вязкость хитозана не влияет.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Б638475 Разработка технологии криля для получения пищевой и технологической продукции. Руководитель БИДЕНКО М.С., Атлант-НИРО, Калининград 1977 г., промежуточный отчет, 173 стр., 42 рис., 60 табл.

2. М.С.БИДЕНКО, М.П.АНДРЕЕВ, Л.Г.МАЛЫГИН, В.М.СМИРНОВ "Влияние биологического и физиологического состояния криля атлантического сектора Антарктики на его технологические свойства".

Тезисы научно-технической конференции "Проблемы комплексной переработки криля", Калининград, 16-17 октября 1979 г., с. 19-21.

3. В.П.БЫКОВ "Основные результаты технологических исследований криля", Рыбное хозяйство, 1978, 10, с. 60-64.

4. А.Б.ОДИНЦОВА, Л.И.ПЕРОВА, Т.А.РАСУЛОВА "Техническая и биохимическая характеристика криля района Юго-Западной Атлантики".

Тезисы научно-технической конференции "Проблемы комплексной переработки криля", Калининград, 16-17 октября 1979 г., с. 15-17.

5. Ф.М.РЖАВСКАЯ, Б.А.САКАЕВА, Т.А.ДУБРОВСКАЯ "Состав липидов криля", тезисы научно-технической конференции "Проблемы комплексной переработки криля", Калининград, 16-17 октября, 1979, с. 24-25.

6. Ф.М.РЖАВСКАЯ, Б.А.САКАЕВА, Т.А.ДУБРОВСКАЯ характеристика состава липидов криля, Рыбное хозяйство, 1979, 10, с. 53-54.

7. Изменение мышечных белков антарктического криля при холодном хранении, Экспрессинформация обработка рыбы и морепродуктов (М. ЦНИИТЭИРХ), 1979, 8, с. 5.

Suzuki T., Matsumoto Y. Proteins of frozen stored Antarctic Euphausia muscle, Food Sci. Tech. Abstr., 1979, VII, №, p.194.

8. М.П.АНДРЕЕВ, В.П.БЫКОВ, В.М.СМИРНОВА "Технологические свойства криля-сырца. Тезисы докладов научно-технической конференции "Проблемы комплексной переработки криля", Калининград, 16-17 октября, 1979, с. 13-15.

9. Рыба, рыбопродукты и вспомогательные материалы, М. Стандарты, 1972, с. 268, 300, 341, 367.

10. Helander L. *Acta physiol Scand* 41, *Suppl* 141, 1957.

11. В.В.ТКАЧЕНКО, Н.А.МАХОВ, А.В.ТКАЧЕНКО Фракционный состав дрожжевых белков, изв. А.Н. серия биологическая, 1969, 2, с. 285-288.

12. Lowry O. H. и др. Protein measurement with the Folin Phenol reagent *J. Biol. Chem.* 1951, 193, стр. 265.

13. Ю.Н.ГОФМАН, В.В.САЯНОВА Об осаждении белков трихлоруксусной кислотой. *Биохимия*, 1965, т. 30, вып. I, с. 12.

14. Технологическая инструкция по приготовлению белковой пасты "Океан" мороженой к ОСТ 15-147-76, утвержденная ЗИ.ОИ.77

15. Ф.М.РЖАВСКАЯ Жиры рыб и морских млекопитающих, М.6 Пищевая промышленность, 1976, с. 158, 196.

16. Ф.М.РЖАВСКАЯ Жиры рыб и морских млекопитающих, М., Пищевая промышленность, 1976, с. 366.

17. № гр 78020359 Разработка технологии получения и использования новых видов белковых продуктов (промежуточный отчет), М.Я.ДАНИЛОВ, Т.А.ОРЛОВА, Мурманск 1979 г., 107 стр. 20 табл.

18. Spinelli J., Kozomy B, Miller R. Approaches to the utilization of fish for the preparation of protein isolates Enzymic modifications of myofibrillar fish proteins, *J. Food Sci*, 1972, vol 3 № 4, pp. 604-607.

19. Б 63504I Разработка технологии получения и использования новых видов белковых продуктов (пром. отчет) М.С.БИДЕНКО, А.С.БАЙДАЛИНОВА, Калининград, 1977, отч. 200 стр., 20 граф., 4I табл.

20. Smith A.K., Circle S.F. Water Absorption of soy flour In "Soybeans" Chemistry and Technology, Appendix, p. 455, The Air Publishing Co., Inc. New York, N.Y., 1972.

21. Определение пенообразующей способности и стойкости пены ГОСТ 7635-55 Рыба, рыбопродукты и вспомогательные материалы, М., изд-во Стандартов, с. 297-298, 1972.

22. БАЙДАЛИНОВА Л.С., КУЗЬМИЧЕВА Г.М., ПАУКОВА Л.М., ГАМУЙЛО А.П. Характеристика состава и свойств белковых препаратов из рыбного сырья пониженной товарной ценности "Исследования по технологии рыбных продуктов", АтлантНИРО, Калининград, 1980, с. 44-51.

23. Б 63504I Разработка технологии получения и использования новых видов белковых продуктов (пром. отчет) М.С.БИДЕНКО, Л.С.БАЙДАЛИНОВА, Калининград, 1977, отч. 200 стр., 20 граф., 41 табл.

24. Spinelli J., Koucky B. Preparation of functional fish protein concentrates and isolates. "J. Food Sci", 1973, 38, 6, 917-918.

25. Spinelli J., Koucky B., Miller R. Approaches to the utilisation of fish for the preparation of protein isolates. "J. Food Sci", 1972, 37, 4, 599-603.

26. Ф.М.РЖАВСКАЯ Жиры рыб и морских млекопитающих, М., Пищевая промышленность, 1976, с. 158, 196, 360.

27. Дж.МЭЙНЕЛЛ, Э.МЭЙНЕЛЛ Экспериментальная микробиология, М., "Мир", 1967, 347 стр.

28. Межреспубликанские технические условия на гидролизат рыбный концентрированный (паста) МРТУ-42 № 504-72.

29. Технические условия на питательный бульон сухой ТУ 42.1483-76.

30. Технические условия на кислотный гидролизат казеина средней степени расщепления сухой ТУ 42.14103-77.

31. Регламент производства концентрированного рыбного гидролизата.

32. Регламент производства кислотного гидролизата казеина средней степени расщепления.

33. Б638475 Разработка технологии криля для получения пищевой и технической продукции. АтлантНИРО, БИДЕНКО М.С., АРТОХОВА С.А., БАЙДАЛИНОВА Л.С., ПЕРОВА Л.И., промежуточный отчет, 173 стр., 42 рис., 60 табл., Калининград, 1977.

34. *Kruszkelowski G., Pazniowski L.
Will krill become a nutrient?
- Food Sci Techn. Abstr., 1977, 9, № 9, p. 20*

35. Технология обработки водного сырья, М., 1976, "Пищевая промышленность", 149 стр.

36. А.П.ЧЕРНОГОРЦЕВ Переработка мелкой рыбы на основе ферментирования, М., "Пищевая промышленность", 1973, 151 стр.

37. Б6574637 Комплексное использование панциря криля, Дальрыбвтуз, руководитель к.т.н. САФРОНОВА Т.М., Владивосток, 1976, промежуточный отчет, 69 стр., 8 рис., 18 табл.