

Пищевой жир из печени амурских осетровых

М.В. Сытова – Минсельхоз России

Е.Н. Харенко – ФГУП «ВНИРО»

С.П. Касьянов, Ю.Н. Кузнецов – ФГУП «ТИНРО-Центр»



Печень рыб является источником получения рыбного жира, имеющего широкое пищевое и лечебно-профилактическое применение благодаря высокому содержанию полиненасыщенных жирных кислот и жирорастворимых витаминов А и D. Рыбные жиры применяются в качестве пищевой добавки для диетического питания и в лекарственных препаратах.

Жир из печени получают, как правило, по традиционной двухступенчатой технологии, предусматривающей обработку сырья при высоких температурах. Измельченная печень прогревается острым паром до температуры 60–70°С при избыточном давлении 0,15–0,25 МПа. Продолжительность прогрева колеблется в зависимости от жирности печени и составляет в среднем 40–70 мин. Данный способ имеет ряд недостатков: небольшой выход готовой продукции и повышенный уровень свободных жирных кислот. При этом в полученном жире происходит быстрое развитие окислительных процессов, что, в первую очередь, относится к наиболее ценным и лабильным полиненасыщенным компонентам.

При выделении жира из биологического материала одним из главных этапов является разрушение его клеточной структуры, которое можно осуществить не только высокотемпературным нагревом, но и другими способами. Поскольку основным структурным элементом внутренних органов рыб является белок, то для обработки в целях получения жира оправданно применять различные ферментные препараты. Это дает возможность обеспечить использование мягких температурных режимов и, вследствие этого, минимальную степень окисления получаемого продукта, а также более полное извлечение жирорастворимых компонентов (витаминов) из нативных липопротеидных комплексов.

Таким образом, удовлетворение потребности населения в высококачественном рыбном жире и БАДах с высокой биологической ценностью на его основе возможно путем поиска новых источников сырья и совершенствования способов переработки.

На Дальневосточном бассейне после долгого запрета стал осуществляться лов осетровых рыб, при этом отходы от разделки, кроме икры, в настоящее время не используются. Соответственно, актуальным является изучение возможности использования печени амурских осетровых для производства пищевого жира.

Объектами исследований являлась печень амурских осетровых рыб – калуги (*Huso dauricus*) и осетра амурского (*Acipenser schrenckii* (Brandt)), которую заготавливали в 2000 – 2004 гг. в различные сезоны лова (май-июнь, октябрь-ноябрь) на р. Амур.

Отделенную и промытую печень укладывали в блок-формы и после замораживания до температуры в толще блока минус 18°С упаковывали в полиэтиленовые пакеты, которые запаивали или завязывали для предотвращения доступа воздуха.

В работе были использованы следующие методы исследований.

Общий химический состав образцов, перекисное и кислотное числа липидов определяли по ГОСТ 7636-85. Липиды выделяли модифицированным методом Блайя-Дайера и гравиметрическим методом ВНИРО, аттестованным во ВНИИМСе [Свидетельство № 35-01].

Фракционный состав липидов определяли методом хроматографии в тонком слое силикагеля в системе петролейный эфир: этиловый эфир: ледяная уксусная кислота в соотношении 90:10:1. Проявление фракций вели серной кислотой с последующим нагреванием, идентификацию – по R_f и сравнением с нанесенными свидетелями, количественную оценку – денситометрией в отраженном свете.

Метилловые эфиры жирных кислот липидов получали по методу Карро-Дубака, разделяли на хроматомасспектрометре «Хьюлетт-Паккард».

Значение степени гидролиза оценивали по накоплению аминного азота в соответствии с методикой [Jao, Ko, 2002] по формуле:

$$X = \{(N_i - N_o) / (N - N_o)\} \times 100, \text{ где}$$

N – общий азот в реакционной смеси (мг/мл);

N_o – аминный азот (мг/мл) исходной смеси (0 мин);

N_i – аминный азот (мг/мл) смеси по истечении промежутка времени t (мин);

X – степень гидролиза (%).

Протеолитическая активность ферментного препарата *Protamex* определялась по методу Ансона [ГОСТ 20264.2-88].

Содержание витаминов определяли методом ВЭЖХ на жидкостном хроматографе «Shimadzu LC 10» в соответствии с методическими рекомендациями.

Установлено, что печень калуги и амурского осетра составляла 1,2–1,8 % от массы рыбы; соответственно, от каждой особи осетра массой 10–20 кг можно получить в среднем 0,3 кг печени, а от каждой особи калуги средней массой 100 кг – до 2 кг печени. Поэтому, несмотря на то, что содержание жира в печени в среднем в 3,0–3,5 раза меньше, чем в печени минтая (табл. 1), ее использование для производства пищевого жира представляется целесообразным.

Изучение фракционного состава липидов печени амурских осетровых рыб показало, что они представлены в основном триглицеридами (81,7–88,1 %). Содержание фосфолипидов находится на уровне 5,3–7,3 %. Вместе с тем в липидах печени амурских осетровых рыб по сравнению с липидами печени трески и минтая содержание триглицеридов меньше на 7–10 %. При этом содержание фосфолипидов и стероидов несколько больше – на 1,8–2,9 % и на 1–2 % соответственно (табл. 2).

Необходимо отметить высокое содержание витамина А в липидах печени калуги (420 МЕ/г жира) и амурского осетра (640 МЕ/г жира), а также содержание витамина D_2 (65 МЕ/г жира и 80 МЕ/г жира соответственно).

Жирнокислотный состав липидов печени калуги и амурского осетра был представлен, соответственно, насыщенными – 26,6 и 23,8 %; мононенасыщенными – 59,7 и 60,8 % и полиненасыщенными жирными кислотами – 13,8 и 15,4 % (табл. 3).

Таблица 1

Сравнительные данные выхода и химического состава печени калуги, амурского осетра и минтая, %

Показатель	Калуга	Амурский осетр	Минтай*
Выход	1,2–1,6	1,0–1,8	5,5
Липиды	14,3–15,1	15,8–17,2	52,6
Белки	20,8–24,3	17,9–20,5	12,6
Влага	49,6–57,7	57,6–61,3	32,7
Мин. вещества	1,0–1,2	1,1–1,4	1,1

* Ржавская, 1976; Единые нормы..... 2004

Таблица 2

Сравнительные данные фракционного состава липидов печени амурских осетровых рыб, трески и минтая, % от суммы липидов

Вид рыбы	Триглицериды	Фосфолипиды	Стерины	Углеводороды и воски	Свободные жирные кислоты	Вит. А/Д, МЕ/г жира
Калуга	82,2-88,1	6,2-7,3	2,0-2,1	0,9-1,1	1,0-1,3	420/86
Амурский осетр	81,7-87,3	5,3-7,1	2,8-3,7	0,8-1,0	0,8-1,2	640/80
**Треска	92,5-96,7	3,5-5,4	1,0-2,5	0,3-1,0	0,3-0,7	140/730
**Минтай	92,5	4,1	2,0	0,7	0,5	400

* Ржавская, 1976

** Ярочкин, 1997

Таблица 3

Сравнительный состав основных жирных кислот липидов печени амурских осетровых рыб и минтая, % от суммы

Кислота	Печень		
	калуги	амурского осетра	минтай*
Миристиновая	14,0	3,8	2,2
Пальмитиновая	16,0	17,2	16,5
Стеариновая	18,0	3,2	2,4
Пальмитолеиновая	16,1e7	8,3	11,5
Олеиновая	18,1e7,9	42,5	43,3
Эйкозеновая	20,1e9,11	4,9	2,8
Эйкозопентаэновая	20,5e3	2,7	3,6
Докозагексаэновая	22,6 e3	4,5	4,7
Σ насыщенных жирных кислот		26,6	23,8
Σ мононенасыщенных жирных кислот		59,7	60,8
Σ полиненасыщенных жирных кислот		13,8	15,4

* Ярочкин и др., 1997

Среди насыщенных жирных кислот преобладает в основном пальмитиновая кислота: 17,2 % – в липидах печени калуги; 16,5 % – амурского осетра, что подтверждается данными С.П. Касьянова и других ученых о характерно высоком содержании пальмитиновой кислоты в липидах хрящевых рыб. Мононенасыщенные жирные кислоты были представлены преимущественно олеиновой и пальмитолеиновой кислотами. Среди полиненасыщенных кислот выделялись высоконепредельные – эйкозопентаэновая, докозагексаэновая.

Состав жирных кислот липидов печени амурских осетровых отличался от состава жирных кислот липидов печени минтая по содержанию мононенасыщенных и полиненасыщенных жирных кислот. Установлено, что содержание мононенасыщенных жирных кислот примерно на 10 % выше их содержания в липидах печени минтая, в основном за счет олеиновой кислоты и ее изомера. Полиненасыщенных жирных кислот в липидах печени амурских осетровых рыб в 1,7–1,9 раза меньше,

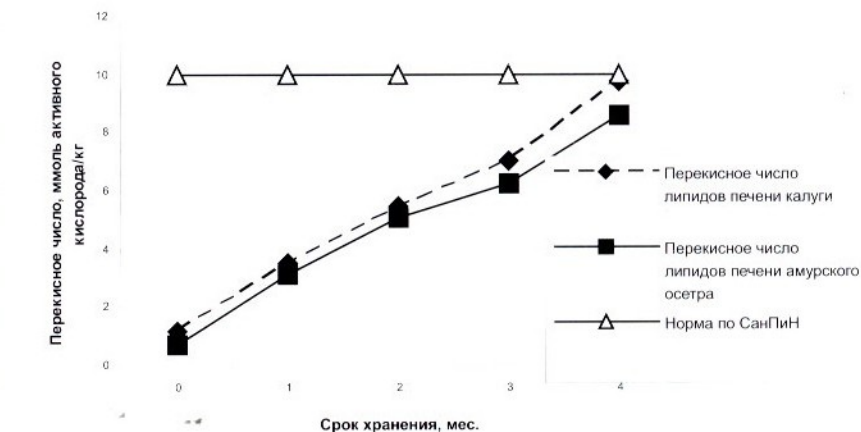


Рис. 1. Изменение перекисного числа липидов печени амурских осетровых рыб при холодильном хранении (минус 18°С)

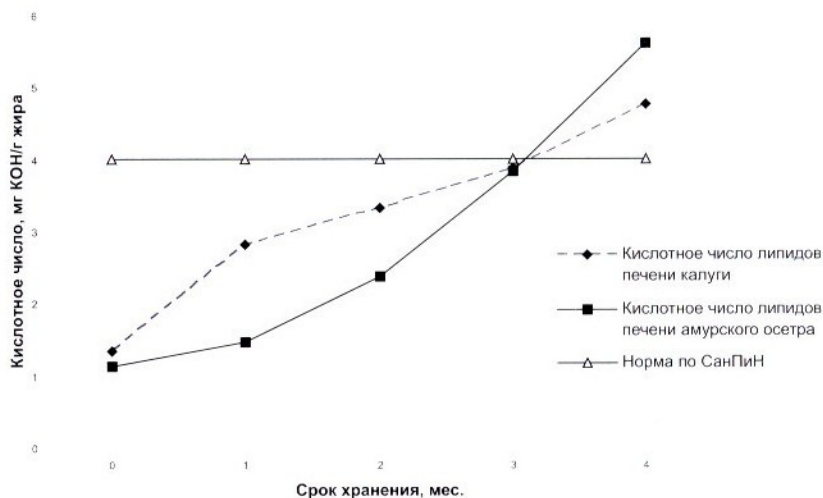


Рис. 2. Изменение кислотного числа липидов печени амурских осетровых рыб при холодильном хранении (минус 18°С)

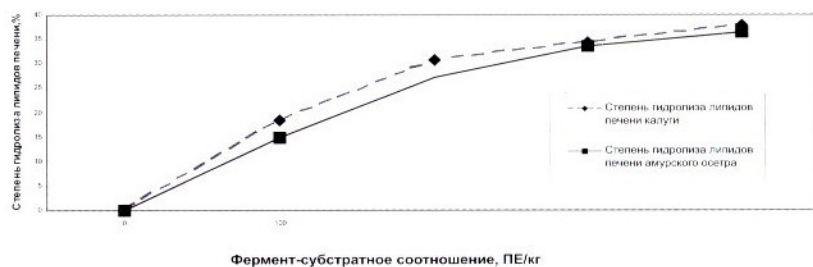


Рис. 3. Влияние фермент-субстратного соотношения на степень гидролиза печени

чем в липидах печени минтая, однако, содержание докозагексаэновой кислоты не намного отличалось от ее количества в печени минтая. Это свидетельствует о достаточно высоком биологическом потенциале печени амурских осетровых рыб как перспективного сырья для производства пищевого жира.

Для установления сроков хранения сырья до обработки образцы печени замораживали и хранили при температуре минус 18°С. Через каждый месяц хранения определяли степень гидролиза и окисления липидов.

Установлено, что в мороженой печени калуги содержание первичных продуктов окисления увеличивалось от 1,17 до 7,03 ммоль активного кислорода на 1 кг в течение 3 мес. хранения, а после 4 мес. оно составляло 9,77 ммоль активного кислорода/кг, что приближалось к максимально допустимому значению – 10 ммоль активного кислорода/кг (рис. 1). Содержание свободных жирных кислот возрастало от 1,33 до 3,87 мг КОН/г жира за 3 мес. хранения, а после 4 мес. хранения увеличивалось до 4,75 мг КОН/г, что несколько превышало установленную СанПиНом

2.3.2.1078 норму – 4 мг КОН/г (рис. 2). Аналогичные изменения происходили в липидах печени амурского осетра.

В процессе хранения содержание витаминов А и D незначительно уменьшалось и к 4 мес. хранения составляло: витамина А в печени калуги – 350 МЕ в 1 г жира, в печени амурского осетра – 570 МЕ в 1 г жира; витамина D в печени калуги – 50 МЕ в 1 г жира, в печени амурского осетра – 66 МЕ в 1 г жира.

После 4 мес. хранения ухудшались органолептические показатели мороженой печени амурских осетровых рыб: цвет печени после размораживания становился коричнево-красным, а консистенция сильно размягченной. Остальные органолептические показатели соответствовали требованиям нормативной документации.

На основании проведенных исследований установлен срок хранения мороженой печени для производства пищевого жира – 3 мес.

Как уже было отмечено, печень амурских осетровых рыб имеет относительно небольшое содержание жира – от 14 до 17 %, и его полное извлечение технологически сложнее, чем аналогичная задача для печени тресковых видов рыб.

В целях получения высококачественного жира с высокой биологической ценностью для переработки печени амурских осетровых рыб был выбран ферментативный способ, предусматривающий щадящие режимы технологической обработки.

Для этого размороженную до температуры минус 1–5°С печень измельчали в гомогенизаторе из нержавеющей стали, обеспечивающем образование частиц размерами не более 5 мм в диаметре. Измельченную печень загружали в реактор, снабженный мешалкой и устройством для подогрева (объем реактора – не более 0,5 м³).

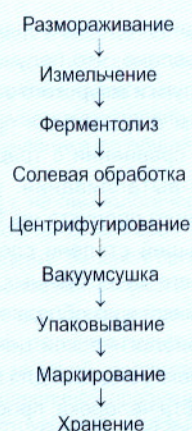


Рис. 4. Схема технологического процесса

Измельченную печень при перемешивании нагревали до температуры 45–50°С, добавляли ферментный препарат Protamex с протеолитической активностью 430 ПЕ/г в виде водного раствора в количестве 10 % к массе сырья и выдерживали при этой температуре 90 мин.

Для установления рациональной степени гидролиза использовали фермент-субстратное соотношение от 100 до 800 ПЕ/кг субстрата. Установлено, что при фермент-субстратном соотношении от 300 до 500 ПЕ/кг определенный максимум достигается в 31–35 %. Дальнейшее увеличение ферментативного воздействия на субстрат нецелесообразно, так как не приводит к существенному увеличению гидролитического расщепления клеточной структуры печени (рис. 3), а также выходу жира.

Из полученной после гидролиза эмульсии выделение жира затруднено, поэтому было принято решение ввести солевую обработку для отделения жира из смеси, которую осуществляли сухим хлоридом натрия в количестве 30 % к массе обрабатываемого субстрата. Продолжительность обработки составляла около 2 ч при комнатной температуре до образования границы раздела фаз, что позволило разрушить образовавшуюся после ферментализации эмульсию и высвободить целевой продукт.

Отделение жира из субстратферментно-солевой смеси проводили на осадительной центрифуге периодического типа. Отделяющийся жир собирали, промывали дистиллированной водой, отстаивали и фильтровали. Удаление остаточного количества воды, а также инактивацию возможной примеси активных форм микроорганизмов и использованного при обработке фермента осуществляли нагреванием при 105°С в течение 15 мин. в вакуумсушильном аппарате при 67–80 кПа.

В результате проведенных исследований разработана технологическая схема (рис. 4) получения жира из печени амурских осетровых рыб.

Использование ферментализации можно считать успешным, так как при вытапливании жира из названных объектов классическим способом (нагревание до 85–95 %) выход продукта не превышает 10 %.

По фракционному составу полученный продукт более обогащен триглицеридами по сравнению с исходным сырьем. Кроме того, ферментативный способ привел к меньшему содержанию свободных жирных кислот по сравнению с традиционным способом, вероятно, вследствие использования более низких температур обработки (табл. 2 и 5).

Таблица 4

Выход жира из печени амурских осетровых рыб и показатели его качества

Показатель	Печень рыб	Способ получения	
		Традиционный (вытапливание)	Ферментативный
Выход готовой продукции, %	Калуга	9,1-9,6	26,7-29,8
	Амурский осетр	9,2-9,8	26,1-31,0
Перекисное число, ммоль активного кислорода/кг	Калуга	4,68	1,17
	Амурский осетр	4,22	0,55
Кислотное число, мКОН/г	Калуга	2,28	1,33
	Амурский осетр	2,22	1,12

Таблица 5

Фракционный состав жира пищевого из печени амурских осетровых рыб, % от суммы липидов

Вид рыб	Триглицериды	Фосфолипиды	Стерины	Углеводороды и воски	Свободные жирные кислоты	Вит. А/D, МЕ/г жира
Калуга	91,9	5,3	1,4	1,2	0,2	400/60
Амурский осетр	91,8	5,2	1,6	0,9	0,5	615/75

Таблица 6

Состав основных жирных кислот жира пищевого из печени амурских осетровых рыб, % от суммы

Кислота	Печень	
	калуги	амурского осетра
Миристиновая	14,0	3,7
Пальмитиновая	16,0	17,1
Стеариновая	18,0	3,1
Пальмитолеиновая	16,1±0,7	8,5
Олеиновая	18,1±0,7,9	42,5
Эйкозеновая	20,1±0,9,11	4,8
Эйкозапентаеновая	20,5±0,3	2,6
Докозагексаеновая	22,6±0,3	4,4
Σ насыщенных жирных кислот		24,3
Σ мононенасыщенных жирных кислот		62,1
Σ полиненасыщенных жирных кислот		13,6

Таблица 7

Органолептические показатели жира печени амурских осетровых рыб

Показатель	Содержание
Цвет	От светло-желтого до желтого
Запах	Свойственный рыбному жиру без постороннего запаха
Наличие посторонних примесей	Отсутствуют
Прозрачность при температуре не выше 40°С	Прозрачный



Таблица 8

Показатели безопасности и качества жира печени амурских осетровых рыб

Показатель	Значение	
	Норма СанПиН	В жире
Кислотное число, мг КОН/г, не более	4,0	0,5-1,5
Перекисное число, ммоль активного кислорода/кг, не более	10,0	3,0-7,0
Массовая доля неомыляемых веществ, %, не более	2,0	0,5-1,2
Массовая доля воды и примесей нежирового характера, %, не более	0,5	0,1
Содержание витамина А в 1 г жира, МЕ, не более	1000	420-640
Содержание витамина D в 1 г жира, МЕ, не более	100	65-80
Свинец, мг/кг, не более	1,0	0,30
Мышьяк, мг/кг, не более	1,0	0,34
Кадмий, мг/кг, не более	0,2	0,07
Ртуть, мг/кг, не более	0,3	0,07
Гексахлорциклогексан (α, β, γ -изомеры), мг/кг, не более	0,1	0,02
ДДТ и его метаболиты, мг/кг, не более	0,2	0,09
Полихлорированные бифенилы, мг/кг, не более	3,0	1,0
Цезий-137, Бк/кг	60	Не обн.
Стронций-90, Бк/кг	80	Не обн.

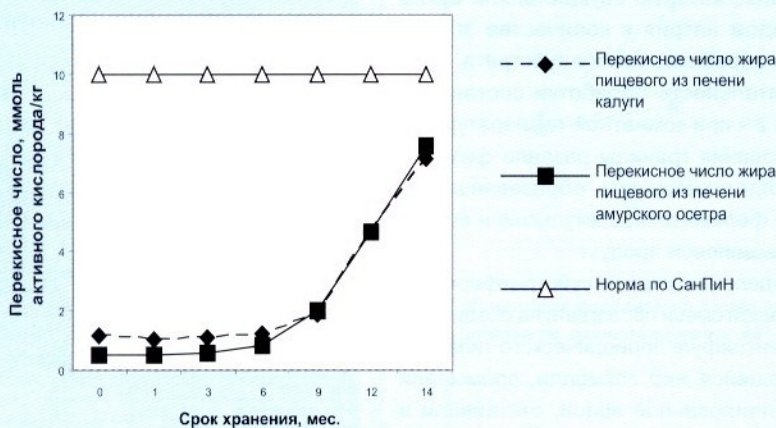


Рис. 5. Изменение перекисного числа жира пищевого из печени амурских осетровых рыб

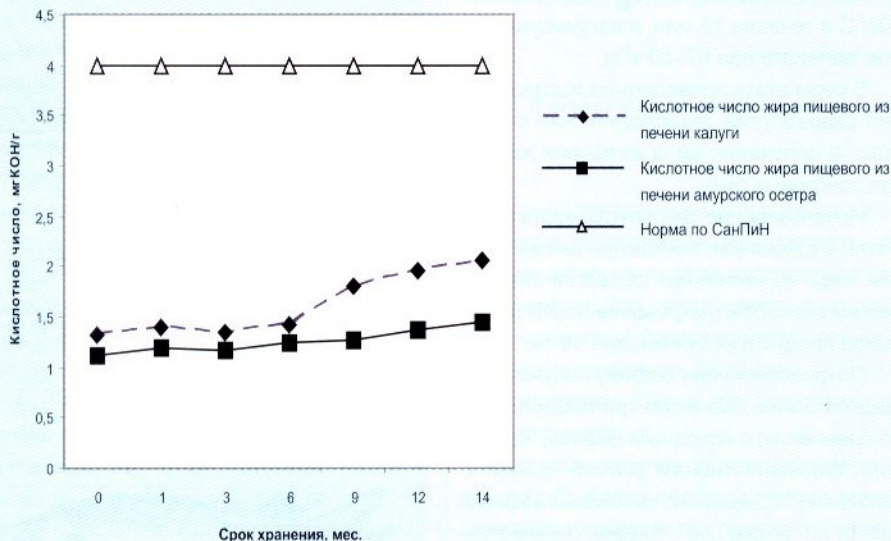


Рис. 6. Изменение кислотного числа жира пищевого из печени амурских осетровых рыб при хранении (не выше 5° С)

Относительно жирнокислотного состава выделенного жира можно сказать, что он практически не отличался от состава липидов исходного сырья (табл. 6).

По органолептическим и физическим показателям жир соответствовал требованиям, указанным в табл. 7.

На основании проведенных исследований были установлены нормативные показатели безопасности и качества. В табл. 8 приведены усредненные данные по двум видам амурских осетровых рыб, так как их индивидуальные показатели достоверно не различаются. В целом установленные критерии соответствуют нормативам пищевого жира [ГОСТ 8714-72].

Полученный жир разливали в стеклянные флаконы вместимостью 50 см³ и хранили при температуре не выше 5° С. Определено, что перекисное число в жире печени калуги и осетра варьировало соответственно от 1,17 и 0,55 ммоль активного кислорода/кг в исходном жире до 7,12 и 7,59 ммоль активного кислорода/кг после 14 мес. хранения (рис. 5). Однако эти показатели не превышали максимально допустимых значений, установленных СанПиН 2.3.2.1078-01 для рыбного жира пищевого.

Кислотное число жира печени осетровых до 6 мес. хранения практически не менялось (рис. 6). При дальнейшем хранении содержание СвЖК несколько возрастало и после 14 мес. составляло в жире печени калуги 2,07 мг КОН/г, в жире печени амурского осетра – 1,44 мг КОН/г, что ниже установленных СанПиНом норм.

Органолептические показатели жиров существенно не изменились через 14 мес. хранения. Цвет оставался желтым, запах – свойственным пищевому жиру, без порочащих признаков. Следовательно, жир печени амурских осетровых рыб сохраняет качество при температуре не выше 5° С в течении 14 мес., что позволяет рекомендовать гарантированный срок хранения 12 мес.

На основании проведенных исследований установлено, что получение жира из печени калуги и амурского осетра с использованием ферментных препаратов позволяет, в сравнении с традиционной технологией вытапливания, увеличить выход основного продукта на 16–21 %, а также в большей степени способствует сохранению его качественных показателей. Полученный жир обладает высокой пищевой и биологической ценностью и может быть рекомендован для поддержания иммунитета человека, профилактики гипо- и авитаминоза А, рахита, заболеваний сердечно-сосудистой системы, органов зрения, кожи.