

УДК 664.951.

*Л.Р. Копыленко*

## ИСТОРИЯ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ СПОСОБОВ КОНСЕРВИРОВАНИЯ ИКРЫ ОСЕТРОВЫХ РЫБ

Икра осетровых рыб по вкусовым и питательным свойствам занимает одно из первых мест среди рыбных продуктов.

Проблема сохранения качества осетровой икры в течение времени, превышающего время ее естественной порчи, возникла в России, когда с начала XIX века осетровая икра нашла спрос в Европе и Америке. Начались исследования по разработке методов консервирования осетровой икры.

Еще задолго до этого для сохранения икры ее солили, что обеспечивало возможность заготовки и перевозки в течение одного-двух месяцев. Но география икорного рынка расширялась, требования к качеству осетровой икры возрастали, необходимы были все новые исследования по увеличению сроков хранения икры при неизменном ее исходном качестве.

В конце XIX века были известны четыре способа обработки икры осетровых рыб, соответственно, четыре вида икорной пищевой продукции: зернистая, паюсная, откидная и ястычная икра. Для повышения стойкости икры при хранении использовали смесь соли с антисептиком – “порошок”. При этом основным требованием к порошку были наименьшая вредность и отсутствие неприятного вкуса продукта. Порошки держались фирмами в строгом секрете и были известны как “шелеховский порошок”, “ганзеновская жидкость”. На самом деле они являлись смесями буры, борной кислоты или уротропина, к которым примешивали нередко еще и бензойнокислый и/или салициловый натрий и другие.

Серьезные исследования по изучению способов консервирования икры осетровых рыб, которые к тому времени благодаря многолетним трудам специалистов-практиков использовались в производстве и уже тогда обеспечили мировую известность русской икре, были начаты в Москве в 1926 г. в Научном институте рыбного хозяйства. Известны работы А.А. Лазаревского [1931, 1932], В.В. Фиофилактова и П.П. Карпова [1937], К.Г. Белинской, П.П. Карпова и О.И. Шапиро [1937], О.Ф. Гакичко [1932], посвященные изучению состава икры осетровых рыб, строения икринки, микрофлоры, процессов посола, причин порчи икры при хранении. К тому времени было известно, что при хранении икры начинают появляться кислый и горьковатый привкусы, или отдельно – “окись” либо горечь. Химический анализ в таких случаях указывал на увеличение кислотности (с 0,12 до 0,5% молочной кислоты) или содержания аммиака (до 20 мг% на 100 г икры). Причиной порчи икры считали размножение микробов, под влиянием жизнедеятельности которых идет разложение белков и жиров. Ястыки, находящиеся в рыбе, не содержат микробов, последние попадают в икру при ее обработке. Тогда как в соленой икре обнаруживали до 50 видов различных бактерий и плесневых грибов, кишечную палочку, красную бактерию, бактерию, окрашенную в зеленый цвет.

Во избежание скисания икры была проверена возможность подщелачивания ее бикарбонатом натрия в концентрации 0,2–0,5 %, а также промывки икры формалином, что в конечном счете не дало положительного результата.

Применение одного уротропина или в сочетании с эфиром пара-оксибензойной кислоты не останавливало окислительную порчу икры. Сорбиновая кислота и сорбат натрия ослабляли зерно, кроме того, спустя 6 месяцев хранения икра приобретала горечь.

Бензойнокислый натрий (0,4–0,6%), сохраняя прочность зерна, придавал икре неприятный вкус, а горечь усиливалась.

Низин способствовал разжижению зернистой икры. Нипагин и нипазоль придавали икре лекарственный запах, а через 4–6 мес. появлялась горечь.

Было установлено, что сохранить качество икры можно только сочетанием таких условий: “отнятием” воды, хранением икры на холоде, плотной укупоркой икры без доступа воздуха, введением антисептика и соблюдением санитарных требований при изготовлении икры.

Когда Россия начала экспортировать осетровую икру во все возрастающих объемах, то оказалось, что страны-потребители предъявляют различающиеся требования к качеству икры, кроме того, разница в расстояниях и времени доставки икры в страны с различной удаленностью потребовали использовать разные технологические способы ее приготовления. Так появилась икра европейского передела (4,5% поваренной соли) и американского передела (6% соли). Устойчивость товарной икры достигалась также хорошей, достаточно герметичной упаковкой, хранением на холоде и внесением антисептика. Еще более стойкой была икра паюсная благодаря удалению из нее значительного количества воды.

Вывоз икры из России с каждым годом увеличивался: с 1904 по 1928 г. объем экспорта осетровой икры вырос с 5,8 до 831 т. Вывезенная из России икра распределялась весьма неравномерно по рынкам Германии, Америки, Австро-Венгрии, Великобритании, Румынии, Финляндии, Швеции, Турции, Китая.

Все более жесткие требования к качеству и срокам хранения пригодной для пищи икры предъявлял как внешний, так и внутренний рынок.

В 1928–1930 гг. с целью увеличения сроков хранения икры осетровых рыб в нашей стране был разработан способ ее консервирования сухим посолом с последующей фракционной (трехкратной) пастеризацией — тиндализацией. С 1947 г. этот способ начал применяться в промышленном производстве икры [Лазаревский, 1932].

В 1948–1949 гг. коллективом Всесоюзного НИИ рыбного хозяйства и океанографии (ВНИРО) под руководством Т.И. Макаровой и при ее непосредственном участии были проведены комплексные микробиологические и физико-химические исследования по уточнению технологического процесса трехкратной пастеризации [Успенская и др., 1951; Макарова, 1952].

По результатам выполненных исследований была разработана, научно обоснована и внедрена в промышленное производство технология однократной пастеризации икры, которая позволяет сохранять качество икры с чистой поваренной солью в течение 8 мес., а с борными препаратами — 12 мес.

Однако пастеризованная икра осетровых рыб отличалась от зернистой несколько пониженными вкусовыми качествами, более темным цветом, уплотненной оболочкой икринки, сухой консистенцией.

Для консервирования икры осетровых рыб с 80-х годов XX века широко использовали борные препараты, несмотря на их вред для организма человека. Консервирующее действие борной кислоты и боратов основано на нарушении метаболизма и интенсивном блокировании декарбоксилирования аминокислот в микроорганизмах.

Экспертный комитет ФАО ВОЗ по пищевым добавкам в 1962 г. и Комиссия “Кодекс алиментарийс” в 1973 г. посчитали, что применение борных препаратов для консервирования пищевых продуктов является небезопасным для здоровья в связи с их токсичными свойствами.

С целью улучшения консистенции пастеризованной икры в 1966–1976 гг. в

КаспНИРХе были проведены исследования по изучению возможности использования низина для консервирования икры осетровых рыб. Результаты проведенных исследований позволили установить, что внесение при посоле низина в концентрации 0,05% придает пастеризованной икре нежный и приятный вкус, приводит к гибели вегетативной микрофлоры, снижает ее обсемененность, сокращает продолжительность пастеризации икры при 60 °С при этом остаточная микрофлора при температуре хранения от минус 2 до минус 4 °С не развивается в течение 12 мес. [Волкова, Золотокопова, 1970; Ушакова, 1972].

Поиск антисептика, безвредного для здоровья и вместе с тем обладающего консервирующим эффектом, сравнимым с эффектом борных препаратов, продолжался, поскольку осетровая икра зернистого передела имела неоспоримые вкусовые преимущества перед икрой пастеризованной. Тем не менее вопросы продления сроков хранения этой превосходной икры долго оставались нерешенными.

Петровой [1932] на основании результатов микробиологических исследований было высказано предположение, что набор консервантов необходимо осуществлять с учетом автолитических превращений и жизнедеятельности микрофлоры.

В работах З.Е. Ермольевой, выполненных в 1932 г. и посвященных применению лизоцима для консервирования зернистой икры осетровых рыб, было показано, что даже применение сильного антисептика не обеспечит сохранение качества икры в течение продолжительного времени [Ермольева, Буяновская, 1932].

Применение сильного антисептика — протаминов из молок осетра, не способствовало сохранению качества икры в течение продолжительного времени [Лбова, Иванов, 1959].

Важным результатом этих исследований было доказательство преобладания автолитических процессов над микробиальными. Это должно было послужить основанием для выбора направлений исследований по поиску эффективного консерванта, однако работающие ученые и практики не могли выйти за рамки эмпирических поисков.

В 60-е годы перед КаспНИРХом была поставлена задача найти новые консерванты для зернистой икры осетровых рыб. Коллективом авторов М.В. Калантаровой, В.Н. Головченко, З.П. Волгушевой, Е.П. Череминой [1968, 1976] были испытаны в различных дозировках и сочетаниях следующие препараты: бензойная, муравьиная, салициловая, аскорбиновая, сорбиновая кислоты и их натриевые соли, этиловый эфир параоксибензойной кислоты (нипагин) и его натриевая соль, пропиловый эфир и его натриевая соль (нипазол), уротропин, водные растворы формальдегида, биомицин, бутилоксианизол, бутилокситолуол, пропилгаллат. Из вкусовых веществ применяли глутаминовую кислоту и ее натриевую соль.

На основании полученных результатов для использования в промышленности был принят способ обработки икры перед посолом 0,2%-ным раствором формальдегида. Этот способ был узаконен утвержденным Минрыбхозом СССР (13.01.69) и согласованным с Минздравом СССР дополнением к технологической инструкции по посолу икры. Промышленными предприятиями Каспийского бассейна было выработано несколько партий икры по новой инструкции. Однако значительное уплотнение оболочки зерна и в связи с этим сверхнормативные потери икры-сырца, а также проблемы экологического характера требовали проведения дополнительных исследований. В связи с этим начались испытания, направленные на "смягчение" консистенции икры и уменьшение потерь путем применения фосфатов: натрия фосфорнокислого однозамещенного, гексаметафосфата натрия, триполифосфата натрия. Лучшие результаты были получены при использовании смеси уротропина и триполифосфата натрия, которая сохраняла в икре приятный вкус, придавала сухорассыпчатую консистенцию, сдерживала окислительные и гидролитические процессы липидов и сохраняла качество икры белуги шесть месяцев, а осетра и севрюги — четыре месяца. Предложенная и запатентованная смесь уротропина с триполифосфатом натрия не была внедрена в рыбной отрасли [Калантарова и др., 1976] в основном из-за отсутствия возможности контроля содержания вносимого триполифосфата.

В 70-е годы вновь была предпринята попытка улучшить качество пастеризованной икры. С этой целью во ВНИРО под руководством В.М.Быковой был выполнен комплекс исследований по замене водной пастеризации (контроль) икры методом “сухой” пастеризации с применением энергии сверхвысоких частот. Разработанный рациональный режим пастеризации с использованием СВЧ-энергии позволил обеспечить качество икры осетровых рыб и микробиальную безопасность ее в течение 12 мес. хранения. Икра с “чистой” солью, пастеризованная новым способом, превосходила икру, пастеризованную традиционным способом, в течение десяти месяцев хранения. В контрольных образцах через восемь месяцев хранения при температуре от минус 2 до минус 4 °С появлялась кислинка во вкусе, в то время как в икре, пастеризованной СВЧ-энергией, — через 12 мес. Исходя из характера накопления продуктов распада белков и липидов, а также неактивного состояния остаточной микрофлоры, авторы предположили, что изменение свойств икры происходит под воздействием ферментных систем.

Все последующие годы проводились испытания консервантов, применяемых в смежных отраслях пищевой промышленности. А в рыбной отрасли, как ни удивительно, при поиске консерванта для икры не учитывались автолитические изменения в икре, не исследовался с учетом этого механизм действия используемых препаратов, не проводилось глубокого теоретического обоснования протекающих процессов в икре осетровых рыб при ее хранении.

В 1975 г. Е.Б. Остяковой была поставлена цель комплексного исследования икры, включающего изучение автолитических процессов в икре свежей, исследование биохимических процессов при посоле и хранении в зернистой икре, поиск объективных показателей, характеризующих качество свежей и зернистой икры, обоснование выбора консерванта [Остякова, 1975].

Для достижения поставленной цели был решен ряд задач, в частности, изучена интенсивность распада липидов икры под воздействием некоторых консервантов (глюкозооксидазы, каталазы в сочетании с сорбиновой кислотой, бикарбоната натрия), которые, однако, не привели к положительным практическим результатам.

Подтверждено, что автолиз икры сопровождается снижением рН: это обусловлено нарастанием кислотно-растворимого фосфора, особенно ортофосфорной кислоты, и накоплением продуктов распада гликогена, что определяет кислый привкус икры. Установлено, что борные препараты полностью не приостанавливают окислительную порчу липидов. “Положительное влияние” борных препаратов на качество икры можно объяснить подщелачиванием икры.

Результатом выполненных и перечисленных выше работ явилась выработка требований к консерванту зернистой икры осетровых рыб: в нем должны сочетаться буферные и антисептические свойства и способность поддерживать рН икры (10%-ной вытяжки) на уровне не ниже 6,04.

В качестве консервантов непригодны кислоты, т.к. подкисление активизирует действие ферментов, и икра теряет структуру. Антиокислители пригодны только в сочетании с другими консервантами, задерживающими автолиз.

В связи с тем, что к 1979 г. не был найден консервант, отвечающий всем требованиям со стороны нежного и скоропортящегося продукта, каким является икра осетровых рыб, в КаспНИРХе были проведены исследования по определению минимально допустимых дозировок борных препаратов и гарантийных сроков хранения икры. В результате было установлено, что посол икры смесью соли и борных препаратов в концентрации 0,7% обеспечивает качество икры осетра и севрюги в течение четырех месяцев, а белуги — шести месяцев.

Из испытанных в КаспНИРХе консервантов приемлемым оказался параформ марки “А” (параформальдегид — продукт полимеризации формальдегида). Посол икры параформом приводил к появлению приятного привкуса слабой кислинки, уплотнению оболочки икринок, снижению активной кислотности икры, замедлению процессов гидролиза липидов и белков и сохранению качества икры белуги в течение семи месяцев, севрюги — шести, осетра — пяти месяцев хранения.

По ряду причин параформ не был внедрен в рыбной отрасли. В частности, в 1982 г. появились публикации о возможном канцерогенном действии формальдегида.

Как видно из представленного материала, с целью сохранения нативных свойств икры осетровых рыб испытывали соединения различного спектра действия: антибиотики, антисептики, антиоксиданты, витамины, регуляторы буферной емкости, дубильные вещества. При этом большинство предлагаемых препаратов и способов защищены авторскими свидетельствами или патентами [Калантарова и др., 1968; Карпенко и др., 1980; Павельева и др., 1985]. Однако ни один из предложенных способов не мог обеспечить требуемое качество икры осетровых рыб. В связи с этим остро встал вопрос о подборе веществ, равноценных или превосходящих по своему консервирующему эффекту борные препараты. Требования о замене борных препаратов выдвинули страны, импортирующие икру из СССР.

В 1978 г. в Минрыбхозе СССР было принято решение “О дальнейшем углублении изучения биохимических и физико-химических процессов, протекающих в икре и вызывающих снижение ее качества в целях поиска консерванта взамен борных препаратов”. Проведение работ по проблеме было поручено ВНИРО, КаспНИРХу, АстрыбВТУЗу и Каспийскому икорно-балычному предприятию (КИБПО), координация возложена на ВНИРО. В АстрыбВТУЗе исследования не были начаты. Работы, проводимые в КаспНИРХе, в основном были направлены на испытание препаратов, в том числе шифрованных, предлагаемых институтами АН СССР, Молдавской ССР и Казахским государственным университетом.

Так, в КаспНИРХе (Л.Г.Павельева, Р.Ф.Ушакова, Л.А.Косвина, А.В. Проничкина) был испытан ряд препаратов растительного происхождения, обладающих антиокислительными и дубильными свойствами: ионол, хроман С (аналог токоферола), мирицетин, рутин, 7-метоксигоссипетин, пентаокси-7-гидрохалкон, гексаокси-7-гидрохалкон, производные флавоноидов (из щавеля конского, стеблей курчатики, верблюжьей колючки, можжевельника, герани, облепихи, винограда, бодана), дубильные вещества (из кермека, кипрея, шиповника, лапчатки), элаговая кислота, экстракт герани, а также такие соединения, как параоксисбензоат-1, параоксисбензоат-2, никотинамид, параформ с хроманом С, фосфатами. Флавоноиды, рутин и мирицетин оказывали незначительный антиокислительный эффект, а дубильные вещества – незначительное укрепляющее действие на оболочку. Однако испытанные препараты не обеспечивали сохранение качества икры при хранении, а чаще способствовали появлению во вкусе горечи, остроты или посторонних привкусов и запахов, в том числе лекарственных, парфюмерных, плесневелых, сероводородных [Копыленко, Павельева, 1984].

Как уже отмечалось, в работах по изысканию способов консервирования икры осетровых рыб основное внимание уделялось вопросам ее микробиальной порчи [Куликов, 1952]. В ряде работ прямо или косвенно указывалось на необходимость ингибирования ферментов икры или создание условий, неблагоприятных для их активного действия [Макарова, 1952; Лбова, Иванов, 1959; Остякова, 1975]. В этих работах в основном были представлены данные по накоплению продуктов распада белков и жиров. Однако роль ферментов, участвующих в автолитических процессах икры, не изучалась.

В 1980–1983 гг. во ВНИРО группой сотрудников (Г.А. Вайтман, Л.Д. Курлапова, Г.Н. Головкова) под моим руководством и при непосредственном моем участии были проведены работы по изучению физико-химических и биохимических процессов, протекающих в икре при хранении и вызывающих снижение ее качества. Исследованы ферментные системы икры осетровых рыб: протеиназы, липазы, кислые и щелочные фосфатазы и гликогенфосфорилазы, зависимость их активности от вида рыбы, сезона лова, температуры, рН, консервантов, способов консервирования и процесса хранения, определены свойства потенциально эффективных консервантов и проведены работы по их испытанию на модельных экспериментах и в хранении.

Результаты определения активности протеолитических ферментов икры в широком диапазоне рН (1,5–10,0) показали, что наибольшая активность обусловле-

на протеиназах, активными в кислой зоне рН с оптимумом действия при 2,0–3,5. При значениях рН, характерных для свежей икры (рН 6,0–6,5), активность ферментов значительно снижается и в щелочной области активность практически отсутствует. Удельная активность протеиназ осетровой икры соответствует 7,8 Е/мг белка.

При кислых значениях рН выявлена значительная устойчивость протеиназ. Для действия протеиназ оптимальным является интервал температур от 42 до 57 °С. При 70 °С сохраняется до 30% активности. В процессе ингибиторного анализа не обнаружено существенного ингибирующего (иодацетамид) или активирующего (дитиотрейтол) влияния реагентов, обычно действующих на цистеиновые протеиназы, а также ингибирующего действия этилендиаминтетраацетата, что свидетельствует об отсутствии заметной активности цистеиновых протеиназ и металлоферментов. Поскольку отсутствуют сериновые протеиназы, мы не отмечали ингибирующего эффекта на икру трипсинового ингибитора Кунитца и фенолметилсульфонилфторида. На наш взгляд, протеолитическую активность в икре осетровых рыб можно связать с присутствием катепсина Д, обнаруженного другими авторами в икре форели и сига [Копыленко и др, 1984; Немова, 1980].

Исследования различных образцов икры осетровых рыб, выловленных весной и осенью, показали, что активность протеиназ икры колеблется в одинаковых пределах и не зависит от вида рыбы и сезона вылова (табл. 1).

Таблица 1. Активность протеиназ икры осетровых рыб, мкм тирозина/1 г

Вид рыбы	Весна	Осень
Белуга	2,03 : 0,16	2,29 : 0,17
Осетр	2,1 : 0,19	1,92 : 0,21
Севрюга	2,09 : 0,20	1,94 : 0,19

Как следует из полученных данных, протеиназы икры осетровых рыб характеризуются высоким температурным оптимумом и высокой термостабильностью. Этим, по-видимому, и объясняется наличие автолитических процессов в пастеризованной икре при хранении, т.к. режим пастеризации не обеспечивает полной инактивации протеиназ.

Поваренная соль в концентрации 4,3% не оказывает на протеиназы икры ингибирующего действия, последнее, согласно литературным данным, начинает проявляться при концентрации соли 10% и выше [Замыслов, 1943; Равинская, 1960]. Аналогичные результаты получены для икры белуги и севрюги.

Результаты исследований активности липаз в зависимости от рН в диапазоне 5–8,5 показали, что оптимум действия ферментов соответствует рН 7,5 (при использовании в качестве субстрата трескового жира с поливиниловым спиртом и трибутирина с желатином). В икре осетровых рыб обнаружена низкая активность липаз (ед/г): у осетра – 350, у белуги – 325, у севрюги – 300, что может быть обусловлено как незначительным количеством ферментов в икре, так и низкой удельной активностью ферментных белков. Эти данные коррелируются с низкой активностью липаз у рыб [Брокерхорф и Дженсен, 1978]. Четкой зависимости активности липаз от вида осетровых рыб и сезона их лова не выявлено. Отмечена однако сезонная изменчивость – активность липаз в икре осеннего лова ниже: у осетра – 340, у белуги – 260, у севрюги – 200 ед/г [Головкова, Копыленко, 1984].

Оптимальная температура действия липаз икры (для периода реакции 1 час) отмечена в интервале температур 35–50 °С. Эти данные коррелируются с опубликованными ранее и свидетельствующими о том, что максимальной степень расщепления липидов икры под влиянием эстераз бывает при температуре 50 °С [Остякова, 1975]. Согласно результатам проведенных нами исследований, активность липаз в пастеризованной икре уменьшается вдвое, однако оптимум действия их находится за пределами значений рН, свойственных икре. Полученные данные свидетельствуют о том, что поваренная соль в концентрации 4,3%, так

же как и борные препараты в концентрации 0,7%, не оказывает ингибирующего действия на липазы икры; эти данные согласуются с результатами исследований Ю.И. Ранинской [1958]. Основное влияние на автолитические процессы в икре оказывают, по-видимому, не липазы, а протеиназы.

Учитывая способность борных препаратов связывать ферменты фосфорного метаболизма, нами исследовалась активность кислых (рН 4,9–5,5) и щелочных (9,6–10,6) фосфатаз с использованием в качестве субстрата  $\beta$ -глицерофосфата. В икре осетровых рыб обнаружена активность кислых и щелочных фосфатаз, которая составляет 0,7 мг фосфора на 100 г икры. Температурный оптимум действия фосфатаз соответствует 40 °С. Полная инактивация фермента наступает при температуре 55 °С для щелочных и 63 °С для кислых фосфатаз. Зависимости активности фосфатаз от наличия борных препаратов или поваренной соли, вида рыбы, сезона вылова, качества икры не обнаружено. В икре, консервированной поваренной солью, при хранении незначительно снижается активность щелочных фосфатаз, в то время как активность кислых фосфатаз снижается довольно резко.

При определении активности фосфорилазы А и В осетровых рыб с использованием в качестве субстрата глюкозо-1-фосфата, гликогена и активатора 5-аденозинмонофосфата выявлены следовые их количества.

Таким образом, нами было установлено, что борные препараты не оказывают инактивирующего действия на протеиназы, фосфатазы и липазы икры. Действие борных препаратов, кроме проявления антисептических свойств, обусловлено в основном их способностью поддерживать рН на уровне, при котором проявляется наименьшая активность ферментов, в результате чего замедляются автолитические процессы в икре при хранении. Известно, что понижение рН по крайней мере до 5,0 обуславливает повышение активности большинства лизосомальных ферментов. Этим, по-видимому, объясняется непригодность консервантов кислого характера (сорбиновой, бензойной, аскорбиновой, лимонной кислот, а также глюкозооксидаз, каталаз и других соединений) для икры осетровых рыб. Перечисленные консерванты, обладая различным механизмом действия, проявляют одно общее свойство – смещают рН в кислую зону, тем самым активизируя протеиназы и ускоряя гидролитические процессы в икре при хранении.

В результате выполненных комплексных биохимических, физико-химических и микробиологических исследований нами впервые в практике рыбообработывающей промышленности предложен научно обоснованный подход к поиску консерванта и разработана методика прогнозирования и оценки эффективности консервирующих свойств исследуемых препаратов, позволяющая в короткий срок и на ограниченном количестве дорогостоящего сырья оценить консервирующие свойства препарата, предлагаемого для использования в качестве консерванта, а затем испытать его действие в реальных условиях хранения [Копыленко и др., 1984].

В основе методики лежат следующие основные требования, которым должен отвечать консервант:

- отсутствие токсического действия;
- нейтральный вкус и отсутствие влияния на органолептические показатели икры;
- стабильность в период хранения;
- способность стабилизировать буферную емкость икры при хранении;
- широкий антимикробный спектр действия;
- антиоксидантные свойства и отсутствие прооксидантных свойств.

Работа по исследованию эффективности препарата на соответствие приведенным требованиям выполняется поэтапно. Предварительно определяют на отсутствие привкусов 0,5%-ный водный раствор испытуемого препарата.

Использование препаратов, дающих в водных растворах кислую реакцию (рН ниже 6,2), не допускается. На модельных опытах определяют возможность препаратов удерживать рН икры на уровне 6,0–6,2.

Антимикробное действие препарата определяют чашечным методом, используя в качестве тест-организма наиболее характерные для осетровой икры чистые культуры бактерий. Посевы инкубируют при температуре 30 °С в течение двух-трех суток. Об антимикробном действии препарата судят визуально по характеру роста бактериальных культур на опытных и контрольных чашках.

Несмотря на то что при рекомендуемых режимах хранения зернистой икры главными процессами, снижающими ее качество, являются микробиологические и автолитические, вносимые препараты могут существенно изменять и скорость процессов окисления липидов икры.

В связи с этим при скрининге консервирующих препаратов является целесообразным оценивать их антиокислительный или (что также возможно) прооксидантный эффект.

Предлагается использовать модельную систему, субстратом окисления в которой являются липиды (главным образом структурные) самой икры, окисление проводить при температуре, близкой к физиологической (37°), и индуцировать компонентами ( $Fe^{2+}$  + аскорбат), универсальными для запуска процессов перекисного окисления липидов (ПОЛ) во всех типах мембран клетки. При этом, как считают, аскорбиновая кислота необходима для регенерации  $Fe^{3+}$  в исходное состояние.

Степень окисления липидов в модельной системе можно определять различными методами, наиболее доступным из которых является, по-видимому, регистрация тиобарбитуровой кислоты (ТБК) в одной из простейших модификаций, в частности, рекомендуется соответствующая методика [Владимиров, Арчаков, 1972].

Об антиокислительной или прооксидантной способности препарата судят по различиям в оптической плотности проб из бюкс с индуцированным ПОЛ, содержащих или не содержащих исследуемый препарат.

Для проверки влияния выбранного препарата на вкусовые качества продукта солят 100 г икры с добавлением рекомендуемого количества препарата, укупорируют в три одноунцовые баночки и через пять-семь суток хранения при температуре минус 4 °С проводят органолептическую оценку икры. Отсутствие порочащих икру привкусов позволяет рекомендовать препарат для испытания в реальных условиях хранения икры.

По разработанной методике на модельных системах был испытан широкий спектр соединений для выявления эффективности потенциальных консервантов. В соответствии с требованиями к консервантам был выбран препарат (БА), который стабилизировал буферную емкость икры при хранении, обладал антимикробными свойствами и сдерживал гидролитические процессы белков и липидов. Консервирующее действие препарата было подтверждено результатами исследований, которые свидетельствовали о микробальной безопасности, стабильности аминокислотного состава белков, жирнокислотного состава липидов при температуре от минус 2 до минус 4 °С в течение шести мес. По внешнему виду, консистенции, плотности зерна, аромату и вкусу образцы икры с БА не уступали икре с борными препаратами (БП). Препарат БА с разрешения Минздрава СССР был апробирован в производственных условиях. Данный "Способ консервирования икры рыб" защищен авторским свидетельством [Копыленко и др., 1983]. Однако, учитывая летучесть препарата, свойственную, кстати сказать, ряду консервантов (сорбиновой и бензойной кислотам, бензоату натрия и др.), параллельно с испытаниями опытно-промышленной партии икры, заложенной на хранение, нами были проведены работы по замене летучего компонента. Наилучшим препаратом, лишенным этого недостатка, оказался препарат БК-2.

С целью определения оптимальных концентраций БК-2 и допустимых сроков хранения икры с 1987 по 1989 г. в весеннюю и осеннюю путины в икорном цехе КИБПО проводились заготовки экспериментальных и опытно-промышленных партий зернисто-баночной и пастеризованной икры осетра, белуги и севрюги, консервированной БК-2. Работы велись сотрудниками ВНИРО Л.Р. Копыленко, Г.А. Вайтманом, Л.Д. Курлаповой и сотрудниками КИБПО Р.А. Комачковой и



Л.П. Мельниковой при организационной поддержке руководства КИБПО Н.А. Ширманова и К.А. Леонтьева. Икру хранили при температуре от минус 2 до минус 4 °С и анализировали через два, три, четыре, пять и шесть месяцев. В эти же сроки на Дегустационном совете КИБПО оценивали органолептические показатели образцов.

Качество икры при хранении оценивали по комплексу показателей: рН, содержанию тирозина, кислотному числу жира, активности ферментов, фракционному и аминокислотному составу белков, жирнокислотному составу липидов. Аминокислотный состав определяли на аминокислотном анализаторе после предварительного гидролиза образцов в 6N HCl в течение 24-х часов при температуре 105 °С и выпаривания на роторном испарителе при температуре водяной бани не выше 60 °С.

Фракционный состав белков икры анализировали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на колонке BioSil-400 в диссоциирующих условиях в присутствии SDS. В качестве элюента использовали 0,05M раствор трис-буфера, содержащий 0,5% 1mM ЭДТА, 20mM β-меркаптоэтанола, 0,2% азида натрия, рН раствора 6,8. В качестве маркеров использовали: цитохром С, бычий сывороточный альбумин, овалбумин.

Липиды выделяли по методу Блайя-Дайера. Жирные кислоты в виде метиловых эфиров (МЭЖК) анализировали на газовом хроматографе с пламенно-ионизационным детектором на кварцевой капиллярной колонке (25 m × 0,32 mm × 0,25 μm) со стационарной фазой FFAP. Разделение смеси проводили в режиме программирования температуры от 200 до 240 °С со скоростью 18 °С/мин, температурой инжектора 275 °С, детектора – 250 °С, скоростью газа-носителя (азота) 2 мл/мин. Количественное содержание МЭЖК определяли по методу внутренней нормализации. Идентификацию компонентов смеси проводили по величинам относительного времени удерживания и эквивалентной длины цепи, которое рассчитывали на основе гомологического ряда насыщенных жирных кислот нормального строения C<sub>7</sub>-C<sub>26</sub>.

Содержание тирозина, выбранного в качестве показателя распада белков, определяли в 10%-ных водных гомогенатах икры с реактивом Фолина. рН анализировали в “зерне” и измельченной икре. Общую обсемененность, наличие кишечной палочки, плесени и дрожжей определяли по ГОСТ.

Итогом проведенных во ВНИРО комплексных исследований образцов икры, консервированной БП (контроль) и БК-2 в процессе хранения являются приведенные ниже результаты.

Содержание белков в икре составляет 25–27%. В результате разделения белков икры методом ВЭЖХ обнаружены четыре крупные фракции с молекулярной массой (ММ) 204(І) – 108(ІІ) – 40(ІІІ) и 13(ІV) КДа (табл. 2).

Из табл. 2 видно, что в икре с БП через 2,5 мес. гидролитический распад белков выражен в большей степени, чем в икре с БК-2. Эта тенденция сохраняется

Таблица 2. Фракционный состав белков зернистой икры, консервированной борными препаратами БП и БК-2, в хранении, КДа

ММ, КДа	БП				БК-2			
	0,5 мес.	2,5 мес.	5 мес.	7 мес.	0,5 мес.	2,5 мес.	5 мес.	7 мес.
204,2	53,20	32,48	29,68		53,31	47,07	32,24	
108,4	1,06	6,02	24,99		1,00	5,51	5,50	
33,9	39,89	28,82	32,45		40,65	36,94	34,47	
22,4	–	32,69	–	18,91	–	–	27,79	17,622
19,9	–	–	–	30,65	–	–	–	36,67
12,9	5,84	9,86	12,88	–	5,03	10,48	–	–
10	–	–	–	23,32	–	–	–	24,23
8	–	–	–	27,12	–	–	–	21,45

и через 5 мес. Значительные изменения наблюдаются к семи месяцам хранения: в икре с БП и БК-2 фракции I-IV распадаются до низкомолекулярных белков с ММ от 20 до 10 КДа и ниже, что коррелируется с резким возрастанием содержания тирозина.

Икра осетровых рыб характеризуется полным набором незаменимых и заменимых аминокислот (табл. 3). Сравнение содержания незаменимых аминокислот "идеального" белка и белков икры осетра подтверждает полноценность последних.

Аминокислотный состав икры, консервированной БК-2 и БП, идентичен. В процессе шестимесячного срока хранения аминокислотный состав икры сохраняется в большей степени с БК-2, чем с БП.

Таблица 3. Изменение содержания аминокислот в икре осетра при хранении, г/100 г белка

Наименование кислоты	БП		БК-2	
	0,5 мес.	6 мес.	0,5 мес.	6 мес.
Аспарагиновая кислота	9,31	9,06	9,40	9,15
Треонин	5,92	4,78	5,34	4,92
Серин	7,44	6,98	7,60	7,52
Глутаминовая кислота	17,40	16,08	17,64	17,02
Глицин	3,06	2,94	3,05	2,81
Аланин	7,48	6,54	8,02	7,04
Цистин				
Валин	5,56	5,34	5,55	5,42
Метионин	2,48	2,36	3,58	3,50
Изолейцин	5,68	5,12	5,75	5,24
Лейцин	8,98	8,72	9,01	8,86
Тирозин	3,92	3,50	3,92	3,48
Фенилаланин	5,00	4,78	5,08	4,76
Лизин	6,80	6,20	6,70	6,50
Гистидин	2,02	1,89	2,00	1,8
Аргинин	6,18	6,02	6,01	5,94

Методами газожидкостной хроматографии и хроматомасс-спектрометрии в суммарных липидах икры осетра было идентифицировано 55 высших ЖК, из них 14 насыщенных, 13 мононенасыщенных и 25 полиненасыщенных. Суммарные липиды икры характеризуются высокой степенью ненасыщенности (в среднем 74,1%), определяемой моноеновыми (43,6%) и полиеновыми (30,51%) ЖК. Из моноеновых ЖК доминируют олеиновая 18:1 (32,3%) и пальмитоолеиновая 16:1 (6,49%). Полиеновые кислоты представлены в основном эйкозопентаеновой 22:5 $\omega$ 3 (1,67%) и докозагексаеновой 22:6 $\omega$ 3 (14,6%). Линоленовая 18:2 $\omega$ 6,  $\omega$ 7, линолевая 18:3 $\omega$ 6,  $\omega$ 7,  $\omega$ 3 и арахидоновая 20:4 $\omega$ 6,  $\omega$ 3, являющиеся витамином F, в сумме составляют 6,22% (табл. 4).

В процессе хранения икры не происходит статистически достоверных изменений в соотношении жирных кислот, за исключением того, что в икре с борными препаратами содержание арахидоновой кислоты уменьшается, полиненасыщенная кислота 23:6 к 6 месяцам хранения не обнаруживается в икре с БП и БК-2.

Процессы окисления липидов, в первую очередь ненасыщенных, могут сдерживаться наличием антиоксидантов, к которым, в частности, относится  $\alpha$ -токоферол (витамин E). Определенное нами содержание витамина E в икре осетра составляет от 5 до 9,5 мг%. В процессе хранения икры, консервированной БК-2 и БП, количество витамина не претерпевает достоверных изменений. Кривая, отражающая значение рН в процессе хранения икры (рис. 1), свидетельствует о том, что БК-2 стабилизирует буферную емкость икры и сдерживает автолитические процессы в большей степени, чем БП, это отчетливо видно по накоплению тирозина и свободных ЖК.

Таблица 4. Жирнокислотный состав икры осетровых рыб, % к сумме липидов

Код кислоты	БК-2			БП		
	0 мес.	4 мес.	6 мес.	0 мес.	4 мес.	6 мес.
14:0	0,40	0,30	0,27	0,31	0,25	0,30
15:0	0,29	0,15	0,23	0,22	0,18	0,20
16:0	17,35	18,37	17,66	16,99	16,68	16,44
17:0	0,41	0,42	0,43	0,39	0,40	0,40
18:0	1,61	1,37	1,37	2,41	2,93	2,87
19:0	0,07	0,06	0,08	0,03	0,04	0,07
20:0	0,04	0,03	0,04	0,03	0,04	0,04
22:0	0,06	-	-	0,02	-	-
i 15:0	0,11	0,11	0,12	0,11	0,11	0,11
i 16:0	0,33	0,32	0,30	0,32	0,29	0,29
i 17:0	1,00	0,82	1,24	0,98	1,18	1,11
ai 15:0	0,03	0,03	0,05	0,04	0,03	0,05
ai 16:0	0,03	0,11	0,07	0,04	0,06	0,07
ai 17:0	0,50	0,40	0,82	0,50	0,77	0,77
ai 18:0	0,16	0,18	0,16	0,15	0,13	0,14
16:1 $\omega$ 7	7,03	6,99	6,95	6,89	6,83	6,84
16:1 $\omega$ 5	-	0,04	-	0,07	-	-
17:1	0,17	0,18	0,17	0,17	0,20	0,19
17:1	0,22	0,17	0,24	0,17	0,19	0,20
17:1 $\omega$ 12,9	0,93	0,91	0,87	0,87	0,88	0,84
18:1 $\omega$ 12,9,7	32,20	31,56	31,12	32,90	31,88	31,57
18:1 $\omega$ 5	0,16	0,18	0,17	0,17	0,17	0,17
19:1	0,47	0,39	0,67	0,35	0,47	0,58
19:1 $\omega$ 5	0,21	0,23	0,20	0,21	0,18	0,19
19:1 $\omega$ 9,7	-	0,30	-	0,25	-	-
20:1 $\omega$ 7	1,52	1,41	1,45	1,39	1,35	1,36
20:1 $\omega$ 15,12,9	1,08	1,00	1,01	0,98	0,94	0,99
22:1 $\omega$ 12,9	-	0,12	-	0,11	-	-
18:2 $\omega$ 5	0,20	0,19	0,15	0,17	0,15	0,13
18:2 $\omega$ 6	1,34	1,34	1,33	1,32	1,32	1,32
18:2 $\omega$ 7	0,60	0,52	0,53	0,57	0,52	0,50
20:2 $\omega$ 6	0,40	0,40	0,39	0,35	0,35	0,38
22:2 $\omega$ 6	0,11	0,05	0,14	0,15	0,11	0,14
17:3	0,24	-	-	0,10	-	-
17:3 $\omega$ 7	0,05	0,06	0,06	0,07	0,05	0,06
18:3 $\omega$ 6	0,23	0,23	0,19	0,23	0,23	0,18
18:3 $\omega$ 7	0,09	0,08	0,11	0,09	0,10	0,11
18:3 $\omega$ 3	0,58	0,57	0,49	0,32	0,35	0,31
20:3 $\omega$ 6	0,19	0,18	0,18	0,15	0,14	0,17
20:3 $\omega$ 3	0,13	0,11	0,10	0,09	0,09	0,10
18:4 $\omega$ 3	0,50	0,58	0,47	0,48	0,58	1,13
20:4 $\omega$ 6	3,37	3,26	3,38	3,22	3,32	0,51
20:4 $\omega$ 3	0,36	0,35	0,30	0,30	0,24	0,08
21:4 $\omega$ 6	0,10	-	-	0,10	-	-
22:4 $\omega$ 6	0,36	0,27	0,36	0,30	0,23	0,33
19:5+19:4	0,05	0,12	-	-	0,10	0,11
20:5 $\omega$ 3	4,59	4,55	4,61	4,47	4,34	4,58
21:5 $\omega$ 3	0,20	0,21	0,29	0,14	0,23	0,26
22:5 $\omega$ 3	1,83	1,79	1,75	1,75	1,64	1,66
22:5 $\omega$ 6	0,70	0,65	0,66	0,64	0,66	0,65
22:6 $\omega$ 3	14,02	13,99	13,71	13,83	13,42	14,01
23:6 $\omega$ 3	0,19	0,15	-	0,09	0,44	-
24:6 $\omega$ 3	0,16	0,12	0,12	0,15	0,15	0,08
Насыщенные	22,39	22,67	22,84	22,64	23,09	22,86
Мононенасыщенные	44,55	43,48	43,27	44,53	43,36	43,27
Полиненасыщенные	30,59	29,77	29,48	29,08	29,00	28,80

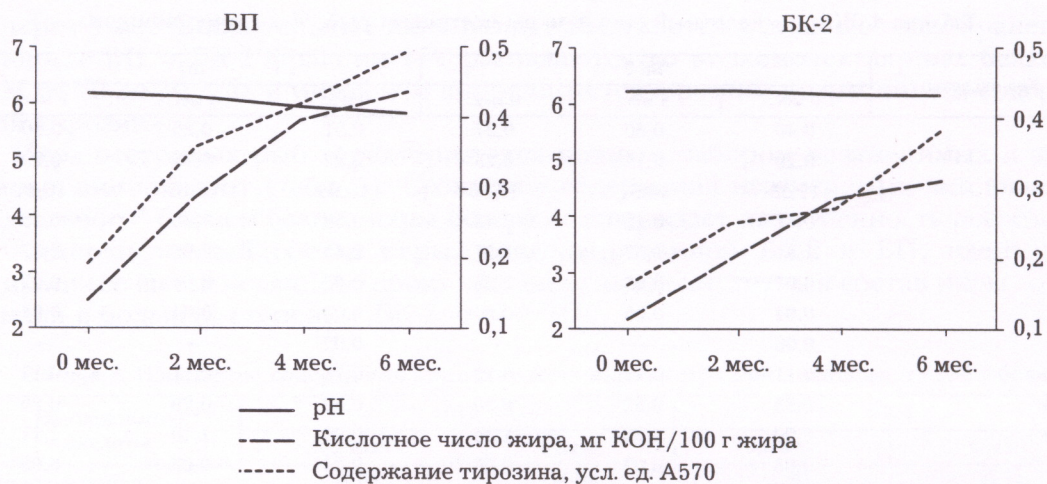


Рис. 1. Изменение pH, содержания тирозина и кислотного числа жира в икре осетровых рыб с разными консервантами в процессе хранения

Изменение жирнокислотного состава липидов икры осетровых рыб показано на рис. 2.

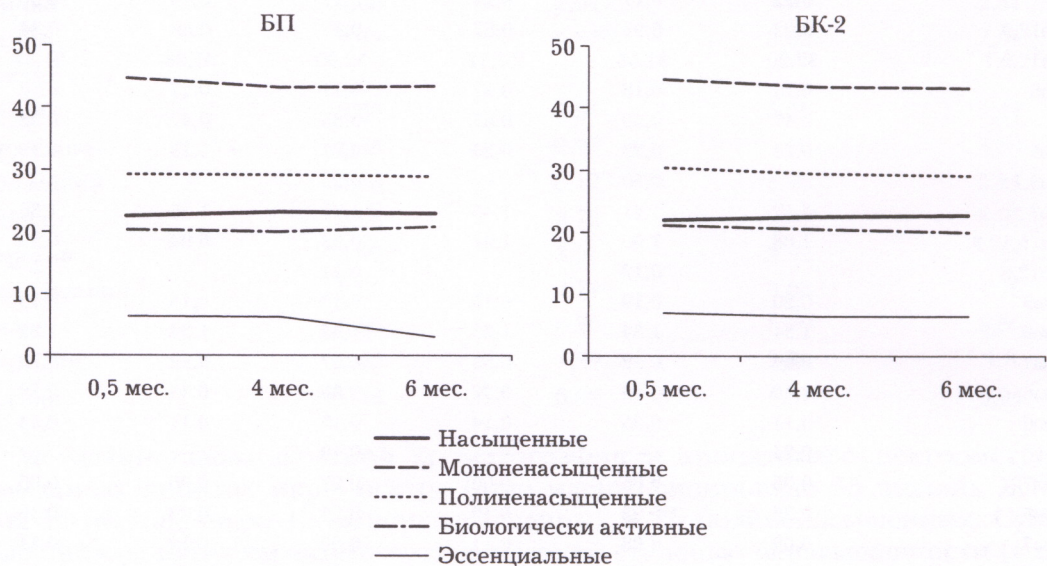


Рис. 2. Изменение жирнокислотного состава общих липидов икры осетровых рыб с разными консервантами при хранении, % от суммы жирных кислот

Пищевая ценность икры с БП и БК-2 сохранялась на протяжении пяти-шести месяцев хранения. Достигнутый при этом уровень микробиальной обсемененности гарантировал безопасность зернисто-баночной икры осетра с БК-2 в течение пяти с половиной месяцев и пастеризованной – в течение 12 мес. Образцы, заготовленные 7.05.87, 23.09.87, 18.05.88 и 22.09.88, одобрены Дегустационным советом БПО “Каспрыба”. Опытно-промышленная партия пастеризованной икры с БК-2 через 12,5 мес. хранения признана стандартной, в то время как с борными препаратами – нестандартной. Предложенный способ консервирования икры защищен патентом [Копыленко и др., 1989].

На основании полученных результатов Минздравом СССР (письмо № 143-5/199-8 от 22.05.89) было выдано разрешение на выработку опытно-промышленных партий икры с препаратом БК-2 с реализацией икры на общих основаниях. Такой икры в 1989 г. было выработано 200 кг, в 1990 и 1991 г. по 500 кг.

Параллельно с работами по внедрению препарата БК-2 на базе икорного цеха

КИБПО для усиления консервирующего эффекта проводились экспериментальные работы по испытанию и других композиций консервантов (на основе БК-2). С 1990 г. эти работы велись сотрудниками ВНИРО – мною и В.А. Громовой. Для заготовок использовали икру осетра, севрюги и белуги весеннего, летнего и осеннего уловов, ручную, а также машинную расфасовку на итальянской линии “Мондини” с дозатором, различную тару (одно-, двух-, четырехунцевые стеклянные банки и жестяные банки объемом 90, 500 и 1800 г). Икру хранили на холодильниках КИБПО при температуре от минус 2 до минус 4 °С. Для установления допустимых сроков хранения проводили комплекс микробиологических (в лаборатории КИБПО и во ВНИРО), физико-химических и биохимических (во ВНИРО) исследований. Качество икры оценивали на дегустационных совещаниях БПО “Каспрыба”, Минрыбхоза СССР, позднее – Госкомрыболовства РФ.

Итогом исследований явилась разработанная нормативная документация на “Консервант ЛИВ-2” для пастеризованной икры осетровых рыб (ТУ 15-16-29-24), а также “Консервант ЛИВ-Э” (ТУ 115-16-46-95), “Консервант ЛИВ-1” (ТУ 9192-062-00472124-97) – для зернистой икры осетровых рыб. Композиция консервантов защищена патентом [Копыленко, Громова, 1993]. Результаты проведенных исследований послужили основанием для установления сроков хранения икры с консервантами. ЛИВ-1 обеспечивает микробиальную безопасность зернистой икры до девяти месяцев, ЛИВ-2 – в течение 12 мес. при сохранении ее качества и пищевой ценности при хранении. Следует напомнить, что сроки хранения икры с поваренной солью зернистой и пастеризованной составляют 2,5 и 8 мес. соответственно. Одним из существенных преимуществ ЛИВ-1 и ЛИВ-2 является подавление не только автолитических, но и окислительных процессов, благодаря чему в икре отсутствует привкус окислившегося жира, характерный для икры с чистой солью и БП. Составные части консервантов нетоксичны и разрешены для использования в пищевой промышленности как в России, так и за рубежом. В связи с отсутствием токсичности остаточное количество этих консервантов в икорной продукции не нормируется. Качество икры с этими пищевыми добавками неоднократно высоко оценивалось как в России, так и за рубежом на международных выставках.

В 1994 г. Минздравом СССР было запрещено использование БП для икры зернистой пастеризованной, а в 1997 г. – для зернистой икры осетровых рыб. С 1994 г. был начат на ОАО “Русская икра” выпуск икры с новыми консервантами. В 1995, 1996 и 1997 гг. было выпущено соответственно 30, 24 и 28 т икры осетровых рыб с ЛИВ-1 и ЛИВ-2.

В настоящее время “Пищевая добавка ЛИВ-1” внесена в Международный ГОСТ 7442-2002 “Икра зернистая осетровых рыб”. ГОСТ 6052 “Икра зернистая осетровых рыб пастеризованная”, предусматривающий использование ЛИВ-2, находится на окончательной стадии согласования.

Завершен 100-летний период использования борных препаратов для одного из редких, ценных и деликатесных продуктов – икры осетровых рыб.

Задачу замены токсичных борных препаратов на экологически чистые консерванты, над которой трудились несколько поколений ученых и практиков рыбной отрасли, можно считать решенной.

Однако процесс совершенствования способов консервирования икры осетровых рыб не завершается, так как любое научное исследование не может остановиться на достигнутом уровне. И будущее может привести к дальнейшим успехам в создании технологии, обеспечивающей еще более высокое качество такой продукции, как икра осетровых рыб.

## Литература

- Брокерхорф Х., Дженсен Р. 1978. Липолитические ферменты. М.: Мир.– С. 278.  
Быкова В.М. и др. 2000. Способ консервирования икры рыб // А.с. № 2170022.  
Владимиров Ю.Н., Арчаков А.И. 1972. Перекисное окисление липидов в биологических мембранах.– М.: Наука.– 268 с.

- Волкова Н.С., Золотокопова М.А.* 1970. Уточнение технологии приготовления пастеризованной икры // Труды КаспНИИРХ.- Т. 25.- С. 37-56.
- Гакчио О.Ф.* 1932. Учет количества и солёности тузлука, образующегося при посоле зернистой и баночной икры // Труды ЦНИИРХ.- Т. IV.- С. 56-60.
- Головкова Г.Н., Котыленко Л.Р.* 1984. Активность липаз икры осетровых рыб // Технология рыбных продуктов: Сборник научных трудов.- М.- С.45-50.
- Ермольева З.В., Буяновская И.С.* 1934. Значение лизоцима для сохранения икры // Вопросы питания.- Т.111.- М.: Медгиз.- С. 69-73.
- Замыслов А.Д.* 1943. Протеазы рыб.- Автореф. дисс. на соиск. уч. ст. канд. техн. наук.- 174 с.
- Калантарова М.В., Волгушева З.П., Головченко В.Н., Черемина Е.П.* 1968. Применение консервантов при изготовлении зернистой баночной икры осетровых // Труды КаспНИИРХ.- Т. 24.- С. 130-137.
- Калантарова М.В., Волгушева З.П., Рогова И.К.* 1976. Новые режимы пастеризации икры осетровых рыб // Труды ВНИРО.- Т. СХУ11.- С. 130-137.
- Карпенко В.И., В.Н.Карнаухов, И.К.Коломийцева и др.* 1980. Способ В.И.Карпенко консервирования рыбной икры. А.с. № 733612.
- Котыленко Л.Р., Вайтман Г.А. и др.* 1983. А.с. №3661028.
- Котыленко Л.Р., Павельева Л.Г.* 1984. Эффективные методы консервирования икры осетровых рыб. Доклад на НТС Минрыбхоза СССР.- М.- 90 с.
- Котыленко Л.Р., Мицкевич Л.Г., Вайтман Г.А., Мосолов В.В.* 1984. Прикладная биохимия и микробиология.- Т. XX.- Вып. 3.- С. 373-377.
- Котыленко Л.Р., Громова В.А., Курлапова Л.Д.* 1997. Новый консервант для икры осетровых рыб // Технология рыбных продуктов: Сборник научных трудов. - С. 72-76.
- Котыленко Л.Р., Вайтман Г.А. и др.* 1989. А.с. № 1158147.
- Котыленко Л.Р., Вайтман Г.А., Курлапова Л.Д. и др.* 1989. Патент № 1662469.
- Котыленко Л.Р., Громова В.А.* 1993. Патент №2048111. Композиция для консервирования рыбы и рыбных продуктов.
- Куликов А.Н.* 1952. Микрофлора зернистой икры осетровых и ее изменения при пастеризации // Технология рыбной продукции: Труды ВНИРО.- Т. XXIII.- С. 29-37.
- Лазаревский А.А.* 1931. Икра красной рыбы.- М.- 56 с.
- Лазаревский А.А.* 1932. Опытные посолы икры зернистым переделом //Труды ЦНИИРХ.- Т. IV.- С. 62-77.
- Лбова Е.И., Иванов А.С.* 1959. Применение протаминов при консервировании икры осетровых рыб // Труды КаспНИИРХ.- Т. XIV.- С. 71-79.
- Макарова Т.И.* 1952. Пастеризация икры осетровых рыб // Труды ВНИРО.- Т. 23.- С. 5-28.
- Остякова Е.Б.* 1975. Исследование процесса автолиза икры осетровых рыб.- Автореф. дисс. на соиск. уч. ст. канд. техн. наук.- М.: ВНИРО.- 159 с.
- Павельева Л.Г. и др.* 1985. Способ консервирования зернистой икры осетровых рыб. А.с. № 1559463.
- Петрова Е.К.* 1932. Микробиология икры осетровых // Труды ЦНИИРХ.- Т. IV.-С. 142-152.
- Ранинская Ю.И.* 1958. Изменение икры при обработке паюсным переделом // Труды ВНИРО.- Т. XXXV.- С. 70-83.
- Ранинская Ю.И.* 1960. Исследование процесса приготовления и хранения паюсной икры осетровых рыб.- Автореф. дисс. на соиск. уч. ст. канд. техн. наук. - 164 с.
- Успенская З.П., Макарова Т.И., Сергеева Т.В.* 1952. Оценка качества пастеризованной икры химическими способами // Труды ВНИРО.- Т. 23.- С. 38-56.