

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КИСЛОТНОГО КОНСЕРВИРОВАНИЯ РЫБЫ И РЫБНЫХ ОТХОДОВ

Кандидаты техн. наук Л. Л. ЛАГУНОВ, Л. Н. ЕГОРОВА, Н. И. РЕХИНА и  
младший научный сотрудник М. Н. ЕРЕМЕЕВА

(Лаборатория новой технологии ВНИРО)

Малоценная рыба и рыбные отходы (головы, внутренности, кости), получаемые на консервных, филейных и других рыбообрабатывающих предприятиях, в данное время используются далеко неполно. Не более 60% указанного сырья перерабатывается на кормовую муку и только очень незначительная часть его используется на корм скоту в свежем виде.

Чтобы шире использовать свежую непищевую рыбу и рыбные отходы для кормления животных, необходимо найти простой и надежный способ консервирования, позволяющий сохранять их достаточно долгое время.

Таким способом может служить обработка рыбы и рыбных отходов кислотами.

Кислотное консервирование пищевых и кормовых продуктов основывается на бактерицидном действии кислот. При этом кислоту или вносят в продукт извне (маринование) или она накапливается в самом продукте при определенных условиях (силосование растительных кормов, квашение капусты и др.).

Как известно, микробы не безразличны к активной реакции среды и проявляют жизнедеятельность в определенном интервале pH. Оптимум pH для некоторых важнейших групп микробов характеризуется следующими величинами [1, 2]:

Гнилостные бактерии . . .	5,0—8,5
Молочнокислые кокки . . .	3,5—8,0
палочки . . .	3,0—8,0
Маслянокислые . . .	4,7—8,5
Плесени . . . . .	1,0—9,0
Дрожжи . . . . .	3,0—7,0

В зарубежной и отечественной литературе имеется ряд работ, посвященных консервированию рыбы и рыбных отходов кислотами. Петерсеном [16] подробно описаны способы кислотного консервирования рыбы и рыбных отходов, предложенные несколькими авторами. По Эдину [10], свежая рыба и рыбные отходы консервируются серной кислотой, которая добавляется в расчете получения pH продукта не выше 2. Количество кислоты, необходимое для получения указанного pH в продукте, Эдин предложил рассчитывать по следующей формуле:

$$x = 0,14 a + 0,9 b,$$

где:  $x$  — количество 50%-ной серной кислоты в литрах на 100 кг сырья;  
 $a$  — содержание белка в сырье в %;  
 $b$  — содержание золы в сырье в %.

Олсон [15] рекомендует консервировать рыбу и рыбные отходы муравьиной кислотой, причем величина рН в продукте должна быть не выше 4,5. Для расчета потребного в этом случае количества кислоты предложена следующая формула:

$$x = 0,25 + 0,3 a,$$

где:  $x$  — количество 90%-ной муравьиной кислоты в литрах на 100 кг сырья;

$a$  — содержание золы в сырье в %.

В 1952 г. Карл [9] предложил консервировать рыбные отходы методом «ферментации», для чего к отходам добавляют мелассу и культуру молочнокислой бактерии *S. plantarum*. В дальнейшем в этом направлении работал Крейцер [13, 14].

В 1954—1955 гг. в Дании [9] проводились работы по консервированию рыбных отходов муравьинокислым кальцием и уксусной кислотой. Однако применение этих консервантов не внесло ничего нового в разработку вопроса о кислотном консервировании рыбы.

Из отечественных исследователей кислотное консервирование рыбы испытывали Г. В. Герасимов и А. П. Макашев [7].

Несмотря на наличие вышеуказанных работ, технология кислотного консервирования рыбы и рыбных отходов для производства кормов до сих пор разработана недостаточно. Поэтому во ВНИРО были проведены работы по приготовлению опытных партий кормов из различной непищевой рыбы и рыбных отходов, консервированных разными кислотами. Цель опытов заключалась в выяснении зависимости между величиной рН, количеством прибавляемой к рыбе кислоты и стойкостью консервированного продукта при хранении в различных температурных условиях.

Работы по приготовлению различных опытных партий кормов проводились совместно с работниками витаминного цеха Мосрыбкомбината и жиромучного завода Астраханского рыбокомбината имени Микояна.

Приготовленные партии кормов испытывали при кормлении сельскохозяйственных животных и пушных зверей. Испытания проводились Всесоюзным научно-исследовательским институтом кормления сельскохозяйственных животных и Всесоюзной научно-исследовательской лабораторией пушного звероводства.

### ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ КОЛИЧЕСТВОМ КИСЛОТЫ, ВЕЛИЧИНОЙ рН И СТОЙКОСТЬЮ КОНСЕРВИРОВАННОЙ РЫБЫ ПРИ ХРАНЕНИИ

В начале работы был проведен ряд лабораторных опытов по консервированию рыбных отходов 50%-ной серной и 90%-ной муравьиной кислотами по способам, предложенным Эдином и Олсоном. Количество кислоты, необходимое для консервирования отходов, вычисляли по данным анализа сырья, пользуясь формулами, рекомендованными указанными выше авторами. Спустя определенное время после смешивания измельченного материала с кислотой проверяли достигнутое в нем рН.

Результаты этих опытов приведены в табл. 1.

Из данных табл. 1 видно, что рассчитанное по формулам количество кислоты во многих случаях не обеспечивает получение в материале предполагаемого рН. Эти результаты были повторно проверены при консервировании 2 т свежих голов и внутренностей сазана и леща в производственных условиях. Чтобы получить в данном случае рН про-

Таблица 1

Зависимость между количеством прибавляемой кислоты и pH консервированных рыбных отходов

Вид отходов	Содержание в %		Консервант	Количество кислоты на 100 г продукта, рассчитанное по формулам	Предполагаемый pH	Полученный pH		
	белка	золы				через 9 суток	через 20 суток	через 30 суток
Головы сазана . . . .	15,3	6,9	50%-ная серная кислота	8,3	2,0	3,2	—	3,7
Внутренности сазана .	17,6	2,4	То же	4,6	2,0	—	3,3	3,2
Головы леща . . . . .	16,6	8,1	“	9,6	2,0	3,0	3,7	3,8
Внутренности леща . .	14,6	2,5	“	4,3	2,0	2,8	—	—
Головы камбалы . . .	14,1	5,8	“	5,4	2,0	2,2	—	—
Внутренности камбалы	11,4	2,7	“	2,6	2,0	2,3	—	—
Минтай . . . . .	14,5	3,6	“	5,3	2,0	2,0	—	—
Головы сазана . . . .	—	6,9	90%-ная муравьиная кислота	2,5	4,5	—	4,7	—
Внутренности сазана .	—	2,4	То же	1,0	4,5	—	4,9	—
Головы леща . . . . .	—	8,1	“	2,9	2,5	—	4,1	4,0
Внутренности леща . .	—	2,5	“	1,1	4,5	—	4,1	4,5
Головы камбалы . . .	—	5,8	“	2,0	4,5	4,2	—	—
Внутренности камбалы	—	2,7	“	1,1	4,5	4,6	—	—

дукта равным 2,1, приходилось добавлять не 5,4%, как это было вычислено по формуле Эдина, а 6,2% серной кислоты, то есть на 15% больше.

Аналогичные наблюдения были сделаны и в других опытах при консервировании голов и внутренностей камбалы, минтая и других рыб.

В процессе работы было замечено, что основным фактором, влияющим на величину pH консервированной массы, является содержание в ней минеральных веществ.

Анализируя полученные экспериментальные данные, мы установили, что отношение между количеством 100%-ной серной кислоты (в кг), которое требуется прибавить к 100 кг рыбного сырья, и содержанием в последнем минеральных веществ (в %) составляет от 1,0 до 1,6, или в среднем — 1,3. Таким образом, количество кислоты, потребное для достижения в консервированном продукте pH ниже 2, можно рассчитать по следующей формуле:

$$k = 1,3 a,$$

где:  $k$  — количество 100%-ной серной кислоты в кг;  
 $a$  — содержание минеральных веществ в %.

Для выявления зависимости между продолжительностью хранения и величиной pH консервированного продукта был проведен ряд опытов по консервированию различного рыбного сырья серной, соляной и муравьиной кислотами, а также смесями кислот.

## Консервирование серной кислотой

Для консервирования применяли 50—75 %-ную серную кислоту; величина pH среды в опытах с разным сырьем колебалась от 1,3 до 4,7.

Образцы консервированных продуктов хранили при температуре от 15 до 33°.

Как видно из табл. 2, наиболее длительно хранились (без порчи) консервированные продукты, в которых pH был в пределах 1,8—2,6, и самое короткое время — продукты с pH 4,1—4,7.

Таблица 2

### Продолжительность хранения рыбного сырья, консервированного серной кислотой

Сырье	Количество кислоты в % от веса сырья	pH консервированной массы	Продолжительность хранения до начала порчи в сутках	Температура хранения в °C
Внутренности и головы минтая . . . . .	2,3	4,5	50	18—20
Внутренности и икра судака . . . . .	1,0	4,1	50	18—20
Внутренности камбалы . . . . .	2,3	3,8	60	16—18
Внутренности и икра судака . . . . .	2,0	3,2	50	18—20
Внутренности и головы камбалы . . . . .	5,3	2,6	Через 120 дней порчи не было	15—17
Внутренности камбалы . . . . .	3,4	2,5	То же	15—17
Головы камбалы . . . . .	6,0	2,4	,	15—17
Внутренности судака . . . . .	3,0	2,2	85	18—20
Внутренности и головы сазана и леща . . . . .	6,2	1,85—2,4	Через 450 дней порчи не было	20—33
Внутренности судака . . . . .	4,0	1,8	85	18—20
Минтай непотрошеный . . . . .	1,0	4,7	10-	18—20
То же . . . . .	2,0	3,6	20	18—20
* . . . . .	4,0	2,0	300	18—20
Навага непотрошеная . . . . .	4,0	1,8	Через 180 дней порчи не было	15—17
Навага потрошеная . . . . .	4,0	1,9	То же	15—17

## Консервирование соляной кислотой

Для консервирования рыбы и рыбных отходов применяли чистую 29—36 %-ную соляную кислоту. Результаты наблюдений за сохранностью консервированных соляной кислотой продуктов приведены в табл. 3. В данном случае, как и в опытах с серной кислотой, наиболее устойчивыми оказались образцы продуктов с pH 1,6—2,4.

## Консервирование муравьиной кислотой

При хранении сырья, консервированного 85 %-ной муравьиной кислотой, порча продуктов, имевших pH выше 4,5, наступала через 15—60 суток, в то время как продукты с pH 4,5—4,2 вполне удовлетворительно хранились 100—120 суток и более. Продолжительность хранения рыбного сырья, консервированного муравьиной кислотой, показана в табл. 4.

Таблица 3

Продолжительность хранения рыбного сырья, консервированного соляной кислотой

Сырье	Количество кислоты в % от веса рыбы	pH консервированной массы	Продолжительность хранения до начала порчи в сутках	Температура хранения в °C
Внутренности и головы щуки . . .	1	4,7	20	18—20
Внутренности и головы камбалы . . .	3	3,7	60	15—17
Внутренности и головы щуки . . .	2	3,4	60	18—20
Головы камбалы . . . . .	3	2,4	Через 100 суток порчи не было	15—17
Внутренности и головы щуки . . .	3	2,2	60	18—20
Минтай — тушка . . . . .	2	3,5	20	18—20
Навага непотрошеная . . . . .	4	2,3	Через 180 суток порчи не было	15—17
Навага потрошеная . . . . .	4	1,6		15—17

Таблица 4

Продолжительность хранения рыбного сырья, консервированного муравьиной кислотой

Сырье	Количество кислоты в % от веса сырья	pH консервированной массы	Продолжительность хранения до начала порчи в сутках	Температура хранения в °C
Внутренности и головы минтая . . .	1,1	4,6	60	18—20
Внутренности и головы щуки . . .	0,5	4,6	15	18—20
Внутренности и головы камбалы . . .	1,0	4,6	45	15—17
Внутренности и головы камбалы . . .	1,7	4,5	120	15—17
Головы камбалы . . . . .	2,3	4,2	Через 100 суток порчи не было	15—17
Внутренности и головы щуки . . .	1,7	4,0	60	18—20
Навага непотрошеная . . . . .	1,8	4,5	Через 180 суток порчи не было	15—17
Навага потрошеная . . . . .	1,8	4,5		15—17

В нашей работе [6] приведена таблица потребного количества серной, соляной и муравьиной кислот для консервирования различных видов сырья.

### Консервирование смесями кислот

Для консервирования применяли также смеси муравьиной кислоты с соляной и серной. При хранении продуктов, консервированных смесями кислот, лучшие результаты, как и в предыдущих случаях, были получены при pH массы ниже 2. Продолжительность хранения рыбного сырья, консервированного смесями кислот, показана в табл. 5.

Обобщая данные всех опытов, следует отметить, что рыбное сырье, консервированное любой из испытанных кислот, лучше сохраняется при более низких значениях pH.

Таблица 5

## Продолжительность хранения рыбного сырья, консервированного смесями кислот

Сыре	Количество кислоты в % от веса сырья			рН консерви- рованной массы	Продолжитель- ность хранения до начала порчи в сутках	Температура хранения в °C
	серная	соля- ная	муравьи- ная			
Внутренности ставриды, скумбрии, щокура, окуня и трески . . .	3	—	0,17	1,5—1,7	60	15—25
То же . . . . .	—	1,1	0,34	3,3—3,4	60	15—25
Внутренности морского окуня . .	3,9	—	0,2	0,9—1,4	Через 120 суток порчи не было	15—20
Минтай тушка . . . . .	1,0	—	0,2	4,8	20	18—20
То же . . . . .	2,0	—	0,2	4,0	20	18—20
· · · · ·	2,0	—	0,2	3,6	60	18—20

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СОХРАННОСТЬ РЫБНОГО СЫРЬЯ,  
КОНСЕРВИРОВАННОГО КИСЛОТАМИ

Чтобы установить влияние температуры на качество продукта, образцы консервированных рыбных отходов (головы и внутренности щуки и судака) весом по 1 кг хранились в закрытых пробками стеклянных банках при комнатной температуре 18—20° и в термостате при 35—40°. Температура 35—40° была выбрана для проверки возможности хранения консервированных отходов в наиболее жаркое летнее

Таблица 6

Влияние температуры на сохранность рыбного сырья,  
консервированного кислотами

Консервант	рН консерви- рованной массы	Температура хранения в °C	Продолжи- тельность хра- нения в сутках
Серная кислота	3,2	18—20	50
	3,1	35—40	25
	2,2	18—20	85
	2,2	35—40	85
	1,8	18—20	85
	1,7	35—40	85
Соляная кислота	3,4	18—20	60
	3,0	35—40	15
	2,2	18—20	60
	2,2	35—40	50
Муравьиная кислота	4,6	18—20	15
	4,5	35—40	15
	4,0	18—20	15
	4,1	35—40	60
	3,7	18—20	60
	3,9	35—40	115 и боль- ше

время. Во время хранения проводили наблюдения за качеством консервированных продуктов по органолептическим показателям, а также по содержанию в них азота летучих оснований.

В табл. 6 приведены данные о сохранности рыбных отходов, консервированных различными количествами серной, соляной и муравьиной кислот, при разной температуре. Как видно, влияние температуры на сохранность консервированной массы меньше всего проявляется при применении серной и соляной кислот с доведением рН массы до достаточно низких значений.

Консервированная муравьиной кислотой масса с рН, близким к 4, при 35—40° оказалась более стойкой, чем при 18—20°.

Возможно, что бактерицидные свойства муравьиной кислоты с повышением температуры увеличиваются.

Производственные опыты по консервированию серной кислотой отходов рыбоконсервного производства (было законсервировано 20 бочек отходов весом нетто 2000 кг) подтвердили эффективность применения серной кислоты в условиях высокой температуры. Головы и внутренности сазана и леща были законсервированы серной кислотой в Астрахани летом при температуре воздуха 30—33° и хранились при этой температуре в течение 20 суток, после чего были отправлены в Московскую область в Институт животноводства. По прибытии в последний от каждой бочки были отобраны образцы и помещены на хранение при 20°. Наблюдения показали, что опытные образцы консервированных отходов сохранялись в хорошем состоянии в течение 15 месяцев.

### **ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ПРОВАРИВАНИЯ РЫБНОГО СЫРЬЯ НА СОХРАННОСТЬ КОНСЕРВИРОВАННОЙ МАССЫ**

Различные рыбные отходы, так же как и целая рыба, содержат протеолитические ферменты, проявляющие активность в кислой среде. В результате гидролитического действия ферментов и кислот консервированная кислотой рыбная масса при хранении постепенно разжижается.

Чтобы инактивировать ферменты и тем самым предотвратить по возможности разжижение рыбной массы, ее предварительно проваривали. Взятые для опыта неизмельченные внутренности морского окуня нагревали до кипения и затем варили в течение 15—20 минут в кotle с паровой рубашкой и мешалкой. При варке внутренности в значительной степени распались на небольшие кусочки, ввиду чего специального измельчения их не требовалось. Остывшую проваренную массу смешивали с кислотой.

Таким образом было законсервировано 700 кг внутренностей. Одновременно была заготовлена такая же партия (700 кг) внутренностей, консервированных без предварительного проваривания.

Консервированные в сыром виде внутренности при хранении очень быстро разжижались и через неделю консистенция массы стала совсем жидкой. Консервированные вареные внутренности в течение очень длительного времени сохраняли густую консистенцию. Так, образец вареных внутренностей, консервированных серной кислотой (рН 2,4), не имел признаков изменения спустя 15 месяцев хранения при 18—20°.

### **ВЛИЯНИЕ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ СЫРЬЯ НА СОХРАННОСТЬ КОНСЕРВИРОВАННОЙ МАССЫ**

Измельчение рыбы и рыбных отходов является несложной, но иногда затруднительной операцией, особенно при переработке значительных количеств сырья на отдаленных, недостаточно технически оснащенных рыбозаводах и пунктах. Стремясь максимально упростить

процесс заготовки рыбных кормов, мы провели опыты по консервированию целой рыбы и неизмельченных отходов. Для этого целую рыбу (навагу, мелкую треску) и неизмельченные внутренности различных рыб (сазана, наваги, трески и др.) погружали на 2 часа в 4 и 6%-ные растворы серной и соляной кислот, а затем, после стекания, укладывали в бочки. pH рыбной массы после пропитывания кислотой снижался до 4,2—4,8. Сохраняли консервированную массу при 15—17°.

В табл. 7 приведены результаты наблюдений за сохранностью рыбной массы, консервированной в целом и измельченном виде.

Таблица 7

**Продолжительность хранения рыбной массы, консервированной в целом и измельченном виде**

Сырье	Способ консервирования	Вид и концентрация кислоты в сырье в %	pH консервированной массы	Продолжительность хранения до начала порчи в сутках
Навага дальневосточная мелкая непотрошена . . . . .	Целиком Измельченная	Серная кислота 4 %	4,8	25
То же . . . . .		То же	1,8—1,6	120
Навага дальневосточная потрошеная . . . . .	Целиком Измельченная	"	4,2	25
То же . . . . .		"	1,9—1,8	120
Внутренности наваги . . . . .	Целиком	"	2,5—2,3	120
Внутренности сазана . . . . .	"	Соляная кислота 4 %	1,2	45
Внутренности трески и кефали . . . . .	"	Серная кислота 2,3 %	1,2	20
Треска мелкая непотрошена . . . . .	"	Соляная кислота 2,3 %	3,1	20
Треска мелкая потрошеная . . . . .	"	Соляная кислота 6 %	—	20
		То же	—	30

Из приведенных данных видно, что неизмельченное сырье можно консервировать кислотами на непродолжительный срок — до 2—3 недель.

**ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ РЫБНОГО СЫРЬЯ В ПРОЦЕССЕ КИСЛОТНОГО КОНСЕРВИРОВАНИЯ И ПОСЛЕДУЮЩЕГО ХРАНЕНИЯ**

При консервировании, в результате добавления к рыбной массе кислоты, снижается ее pH, но общий химический состав не изменяется.

В табл. 8 приводятся результаты наблюдений за химическим составом различных рыбных отходов и рыбы после консервирования кислотами.

Для суждения об изменении консервированной рыбной массы при хранении проводили наблюдения за ее консистенцией, величиной pH, содержанием общего и небелкового азота, азота аминокислот и летучих оснований.

Наблюдения показали, что pH консервированной рыбной массы во время хранения не меняется, изменение же содержания небелковых форм азота зависит от величины pH массы.

На рис. 1 показана зависимость между величиной pH и содержанием небелкового азота в консервированном продукте, хранившемся в течение 15 суток при 20°.

При применении как серной, так и соляной кислоты с понижением pH массы уменьшается накопление небелкового азота. В случае применения муравьиной кислоты наибольшее накопление небелкового

Таблица 8

Химический состав рыбной массы, консервированной кислотами

Сырье	Содержание в %			
	влага	жир	белок (Nx6,25)	зола
Головы и внутренности сазана и леща свежие . . . . .	70,50	6,70	16,85	5,95
То же—консервированные серной кислотой . . . . .	67,40	7,50	14,05	6,55
Головы камбалы свежие . . . . .	74,90	2,10	14,10	5,80
Головы камбалы, консервированные кислотами				
серной . . . . .	66,50	3,80	15,63	8,70
соляной . . . . .	70,76	3,20	13,88	—
муравьиной . . . . .	68,95	4,63	16,38	7,24
Головы и внутренности камбалы свежие . . . . .	76,20	2,90	13,40	5,10
Головы камбалы, консервированные кислотами				
серной . . . . .	68,90	4,22	13,90	8,92
соляной . . . . .	73,20	3,76	14,80	5,80
муравьиной . . . . .	71,20	4,29	13,70	5,83
Навага свежая, непотрошеная . . .	77,00	1,30	17,50	2,82
Навага непотрошеная, консервированная кислотами				
серной . . . . .	—	1,50	20,38	5,22
соляной . . . . .	72,54	1,04	—	—
муравьиной . . . . .	67,40	4,70	21,19	3,63
Навага свежая потрошеная . . . .	74,50	0,55	21,75	4,13
Навага потрошеная, консервированная кислотами				
серной . . . . .	64,30	1,10	19,80	5,10
соляной . . . . .	69,85	0,80	—	—
муравьиной . . . . .	73,70	2,96	24,30	4,73

азота наблюдается при pH 4,3, что подтверждает ферментативный характер расщепления белка в процессе хранения консервированных кислотами кормов.

Наблюдения за изменениями количества небелкового азота в консервированном продукте, проводившиеся несколько месяцев, показали, что нарастание его происходит в основном в начальный период хранения, то есть в течение первых суток, и в дальнейшем сильно замедляется. Из рис. 2 и табл. 9 видно, что в консервированных серной кислотой рыбных отходах через 7 суток хранения при 20° количество

небелкового азота по отношению к общему увеличилось с 38,0 до 70,7%, то есть на 32,7%, а еще через 7 суток — только на 5,3%. Такая закономерность наблюдалась во всех опытах.

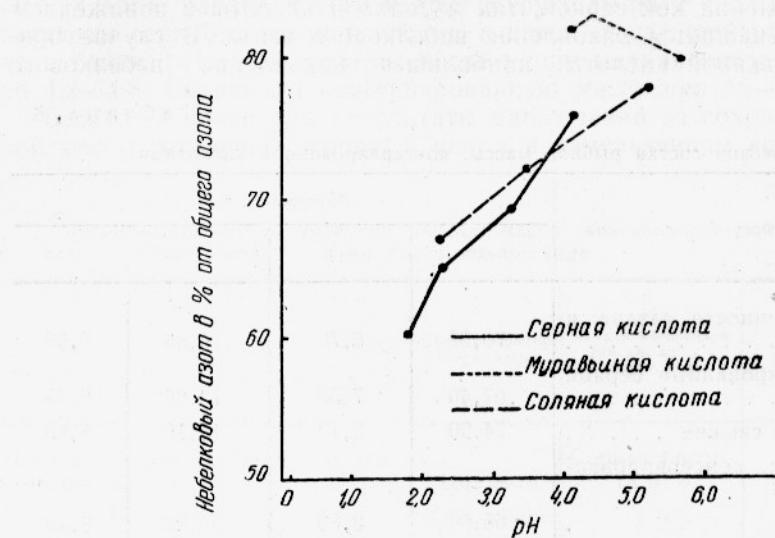


Рис. 1. Нарастание количества небелкового азота в консервированных рыбных отходах в зависимости от величины pH при хранении в течение 15 суток при 20°.

Изменения форм азота, происходящие в консервированных различных кислотами рыбных отходах при их хранении, показаны на рис. 3, 4, 5.

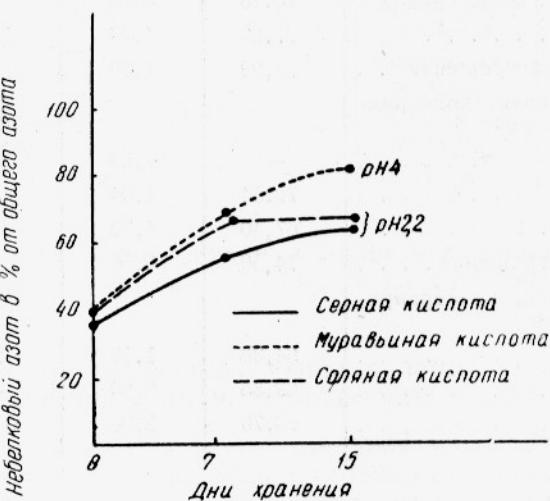


Рис. 2. Нарастание количества небелкового азота в консервированных рыбных отходах в начале хранения при 20°.

Влияние температуры на расщепление белковых веществ в консервированных рыбных отходах, имеющих различное pH, характеризуется данными, приведенными в табл. 10.

Из табл. 10 видно, что при температуре 35—40° распад белковых веществ проходит значительно интенсивнее, чем при 20°. При этом

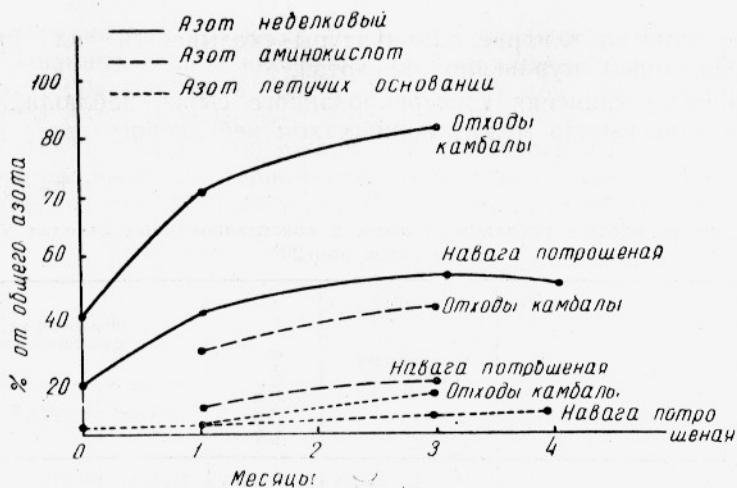


Рис. 3. Изменение содержания разных форм азота в консервированных соляной кислотой рыбных отходах и рыбе при хранении.

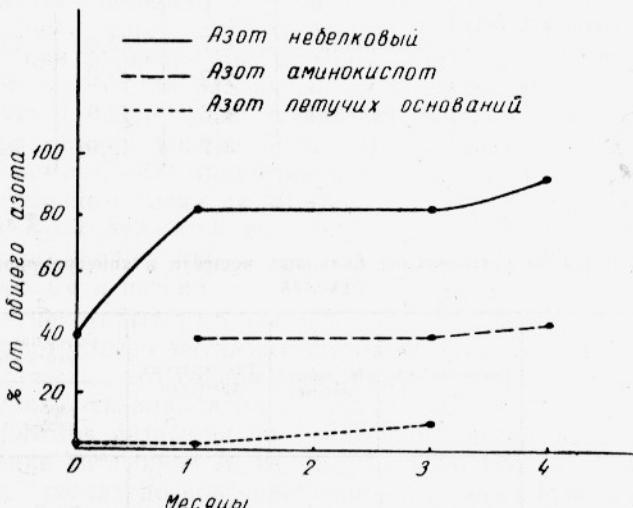


Рис. 4. Изменение содержания разных форм азота в консервированных муравьиной кислотой рыбных отходах при хранении.

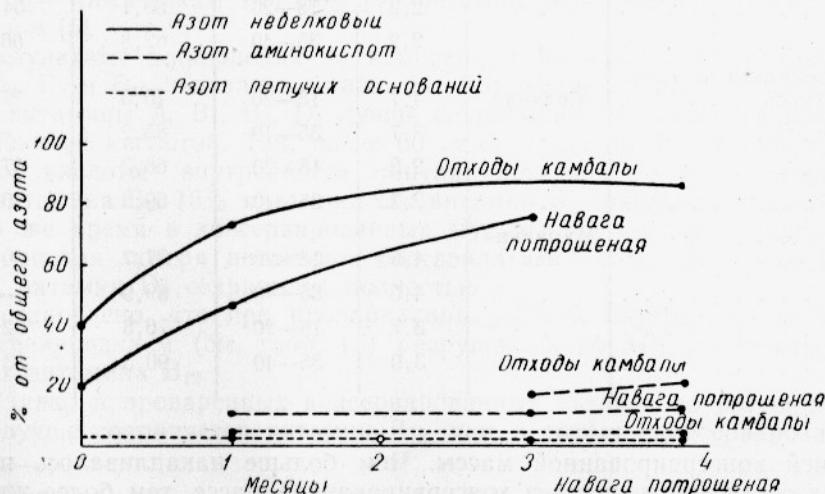


Рис. 5. Изменение содержания разных форм азота в консервированных серной кислотой рыбных отходах и рыбе при хранении.

наиболее заметно влияние температуры оказывается на продуктах, консервированных муравьиной кислотой.

В процессе хранения консервированного сырья наблюдалась определенная зависимость между количеством небелкового азота и консистенцией консервированной массы.

Таблица 9

Нарастание количества небелкового азота в консервированных отходах в течение 15 суток при 20°

Сырье	Применявшаяся кислота	рН рыбной массы	Небелковый азот в % от общего азота		
			исходное	через 7 суток	через 15 суток
Внутренности и икра судака . . . . .	Серная	4,1	38,0	70,7	76,0
То же . . . . .	"	2,2	38,0	55,1	64,0
Внутренности и головы щуки . . . . .	Соляная	4,7	42,0	76,3	77,5
То же . . . . .	"	2,2	42,0	66,3	67,0
" . . . . .	Муравьинная	4,6	42,0	77,7	80,1
" . . . . .	"	3,7	42,0	76,8	82,3

Таблица 10

Влияние температуры на расщепление белковых веществ в консервированных рыбных отходах

Сырье	Применявшаяся кислота	рН рыбной массы	Температура хранения в °C	Содержание небелкового азота (% от общего)	
				через 7 суток	через 15 суток
Внутренности и икра судака . . . . .	Серная	4,1	18—20	70,7	76,0
То же . . . . .	"	4,1	35—40	75,0	80,8
" . . . . .	"	2,2	18—20	55,1	64,0
" . . . . .	"	2,2	35—40	62,8	66,4
Внутренности и головы щуки . . . . .	Соляная	4,7	18—20	76,3	77,5
То же . . . . .	"	3,7	35—40	85,2	—
" . . . . .	"	2,2	18—20	66,3	67,0
" . . . . .	"	2,2	35—40	69,3	76,8
" . . . . .	Муравьинная	4,6	18—20	77,7	80,1
" . . . . .	"	4,5	35—40	89,9	—
" . . . . .	"	3,7	18—20	76,8	82,3
" . . . . .	"	3,9	35—40	90,3	93,5

тенцией консервированной массы. Чем больше накапливалось небелковых азотистых веществ в консервированной массе, тем более жидкой она становилась.

Консистенция измельченных голов и внутренностей сазана и леща, консервированных серной кислотой, при содержании в них небелкового азота до 1100—1200 мг%, была густой, но при увеличении его до 1500 мг% и более становилась жидкой.

Зависимость между содержанием небелкового азота и консистенцией консервированных серной кислотой рыбных отходов после 4 месяцев хранения при 20° (рН массы 2,1) наблюдалась следующая:

Небелковый азот в мг %	Консистенция
1650 . . . . .	Очень жидкая
1600 . . . . .	Очень жидкая
1530 . . . . .	Жидкая
1301 . . . . .	Средней густоты
1260 . . . . .	Средней густоты
1100 . . . . .	Густая

### ИЗМЕНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВИТАМИНОВ В КОРМАХ, КОНСЕРВИРОВАННЫХ КИСЛОТAMI, ПРИ ХРАНЕНИИ

Как известно, ценность кормов определяется не только содержанием в них белка, жира, минеральных веществ, но также и витаминов. Полученные при разделке рыб отходы, особенно внутренности, содержат большие количества различных витаминов. Особенно важное значение придается содержанию в кормах витамина В<sub>12</sub>, являющегося одним из факторов усвоения белка. По данным Букина [3], добавление к 1 кг корма 15—20 микрограммов витамина В<sub>12</sub> повышает усвоение растительного белка на 20—30%.

Витамин В<sub>12</sub> содержится во всех тканях животного организма, но наибольшее его количество концентрируется во внутренних органах, главным образом в печени.

В печени некоторых рыб (осетра, судака, сазана) найдено от 1300 до 4800 микрограммов витамина В<sub>12</sub> на 1 кг сухого вещества; значительные количества его содержатся также в почках и селезенке. Внутренности судака, сазана, леща и других рыб содержат до 1000 и более микрограммов витамина на 1 кг сухого вещества.

Содержание витаминов А, В<sub>1</sub>, В<sub>2</sub>, В<sub>12</sub> и D<sub>3</sub> исследовалось в различных рыбных отходах до консервирования, а также в консервированной массе после хранения<sup>1</sup>.

Витамины А, В<sub>1</sub> и В<sub>2</sub> определяли общепринятыми методами, витамин D<sub>3</sub> — химическим методом [4], витамин В<sub>12</sub> — микробиологическим методом [5].

Результаты наблюдений за изменением количества витаминов А, В<sub>1</sub>, В<sub>2</sub>, D<sub>3</sub> и В<sub>12</sub> показаны в табл. 11. Как видно из приведенных данных, витамины А, В<sub>1</sub>, В<sub>2</sub>, D<sub>3</sub> лучше сохранились при консервировании муравьиной кислотой. Так, после 60 суток хранения консервированные серной кислоты внутренности минтая потеряли 78% витамина А, 8% витамина В<sub>2</sub>, 15% витамина D<sub>3</sub>; витамин В<sub>1</sub> сохранился полностью. В то же время в консервированных муравьиной кислотой внутренностях минтая потеря витаминов составила: А — 45%, В<sub>2</sub> — 8%, В<sub>12</sub> — 43%, витамин D<sub>3</sub> сохранился полностью.

Установлено, что при проваривании рыбных внутренностей перед консервированием (см. табл. 11) разрушается до 34% содержащегося в них витамина В<sub>12</sub>.

Однако в проваренных консервированных отходах во время хранения лучше сохраняется витамин В<sub>12</sub>, чем в сырых консервированных

<sup>1</sup> Наблюдения за содержанием витаминов А, В<sub>1</sub>, В<sub>2</sub> и D<sub>3</sub> проводила Е. И. Новикова — младший научный сотрудник ВНИРО.

Таблица 11

Изменение содержания витаминов в консервированных кислотами рыбных отходах во время хранения при 18—20°

Сыре	Применяющаяся кислота	рН рыбной массы	Продолжительность хранения в сутках	Содержание витаминов в 1 кг рыбной массы				
				инт. ед.		микрограммы		
				A	D <sub>3</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	B <sub>12</sub>
Внутренности минтая мороженого . . . . .	—	7,0	—	180000	150000	1100	6500	150
Внутренности минтая консервированные . . . . .	Серная	4,2	20	95000	120000	1050	6000	—
То же . . . . .	—	2,4	60	50000	200000	1200	5900	156
“ . . . . .	—	4,5	60	40000	127000	1200	6000	126
“ . . . . .	Муравьиная	4,7	20	126000	140000	1000	5400	—
“ . . . . .	—	4,7	60	100000	196000	1200	6000	84
Внутренности морского окуня мороженые . . . . .	—	6,0	—	2500000	950000	10500	5500	565
Внутренности морского окуня консервированные . . . . .	Серная	—	30	985000	537000	12500	10300	—
То же . . . . .	—	—	150	790000	552000	58000	6300	300
Внутренности морского окуня мороженые проваренные . . . . .	—	5,8	—	2050000	770000	7700	3000	372
Внутренности морского окуня проваренные консервированные . . . . .	Серная	—	30	1550000	636000	19000	11400	—
То же . . . . .	—	—	150	1600000	1222	65000	9300	310

отходах. Так, например, в сырых консервированных внутренностях морского окуня после 5 месяцев хранения сохранилось 53%, а в проваренных консервированных внутренностях морского окуня — 83% витамина B<sub>12</sub>.

#### НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ КОНСЕРВИРОВАННЫХ КИСЛОТАМИ КОРМОВ

Величина pH в кормах, употребляемых животными, бывает обычно не ниже 4. Поэтому рыбу и рыбные отходы, консервированные серной и соляной кислотами и имеющие pH 2—2,5, примерно за сутки перед скармливанием животным нейтрализуют мелом или известью (пушонкой).

С целью выяснения необходимых количеств мела или извести, которые должны быть добавлены к содержащим кислоты рыбным кормам, были проведены соответствующие опыты с внутренностями и головами сазана и леща, консервированными серной кислотой. Степень нейтрализации, достигаемую при добавлении различных количеств нейтрализующих веществ, определяли по величине pH и титруемой кислотности нейтрализованного корма. Результаты опытов приведены в табл. 12.

Как видно из табл. 12, известь нейтрализует консервированную массу полнее, чем мел. При добавлении мела и извести в количестве 3% нейтрализованный продукт имел одинаковый pH, но разную титруемую кислотность (меньшую при внесении извести).

Таблица 12

pH и титруемая кислотность консервированных кормов после нейтрализации  
(pH исходного продукта 2,3; титруемая кислотность 4,85)

Количество мела или извести (в % к весу консервированного корма)	pH после нейтрализации		Титруемая кислотность (в %) после нейтрализации	
	известью	мелом	известью	мелом
3	4,75	4,75	2,5	2,9
4	4,80	4,90	1,9	2,7
5	4,80	5,00	1,2	2,7

Добавление более 4% мела оказалось малоэффективным, так как pH и титруемая кислотность массы при этом почти не менялись. Увеличение количества извести до 4—5% способствовало заметному понижению титруемой кислотности, хотя и мало влияло на величину pH.

Как видно из приведенных ниже данных, в случаях, когда pH рыбных отходов, консервированных серной кислотой, находился в пределах от 1,7 до 3,2, достаточно было добавить к ним 4% мела, чтобы достигнуть в нейтрализуемой массе величины pH (более 4), необходимой для кормов животных.

pH консервированной массы до нейтрализации	Добавление мела в %	pH консервированной массы после нейтрализации
3,2	4	4,3
2,2	4	4,2
1,8	4	4,2
1,7	4	4,2

При нейтрализации мелом консервированных серной кислотой рыбных кормов происходит сильное вспенивание массы вследствие выделения углекислоты, причем объем ее увеличивается примерно в три раза.

Через несколько часов, когда углекислота улетучится, масса принимает первоначальный объем.

### ИСПЫТАНИЕ КОРМОВЫХ КАЧЕСТВ РЫБНЫХ ОТХОДОВ, КОНСЕРВИРОВАННЫХ КИСЛОТАМИ

Кормовые качества консервированной рыбы и рыбных отходов испытывались при откорме свиней в возрасте от 2 до 4 месяцев, проводившемся в Институте кормления сельскохозяйственных животных кандидатом сельскохозяйственных наук С. М. Кабозовым и аспирантом Ю. С. Шкунковой.

В течение 2 месяцев животным давали от 650 до 1200 г консервированного рыбного корма, причем они охотно ели этот корм и случаев каких-либо заболеваний не было. Клинические наблюдения и исследования крови животных не показали у них отклонений от нормы.

Привес у свиней, в рацион которых были включены консервированные рыбные корма, был высоким, таким же, как у свиней, в рационе которых имелись рыбная и мясо-костная мука.

Корма кислотного консервирования вводились в рацион в количествах эквивалентных муке по содержанию плотных веществ.

В настоящее время Научно-исследовательской лабораторией пушного звероводства проводятся опыты по скармливанию консервированных рыбных отходов и рыбы серебристо-черным лисицам и норкам.

## ВЫВОДЫ

1. Способ кислотного консервирования может применяться для заготовки животных кормов из различных видов рыбных отходов и малоценней рыбы.

Консервирование может осуществляться при помощи серной, соляной и муравьиной кислот, а также их смесей.

2. Корма, предназначенные для длительного (в течение полугода и более) хранения при температуре 15—30°, должны иметь низкие pH: при консервировании серной и соляной кислотой 2—2,5 и при консервировании муравьиной кислотой 3,7—4,0.

При непродолжительном — до 1,5—2 месяцев — хранении pH может быть более высоким — при консервировании серной и соляной кислотой 3,0—3,5 и муравьиной кислотой 4,3—4,5.

3. Достигаемый в консервированной рыбной массе pH зависит от количества прибавляемой кислоты и состава исходного сырья, главным образом от содержания в нем минеральных веществ.

4. Наибольшими бактерицидными свойствами при консервировании рыбы и рыбных отходов из числа испытанных кислот обладает серная кислота и наименьшими соляная кислота.

5. В процессе хранения консервированных рыбных кормов происходит постепенное разжижение их консистенции в результате гидролитического расщепления белковых веществ. Наблюдается также уменьшение содержания витаминов, однако остающееся количество их вполне обеспечивает высокие кормовые достоинства продукта.

Указанные изменения происходят в основном в начальный период хранения, в течение первых 15—20 дней, а в дальнейшем сильно замедляются.

## ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Алеев Б. С., Введение в техническую микробиологию, Пищепромиздат, 1944.
2. Войткевич А. Ф., Мишустин Е. Н., Рудаков К. И., Войткевич О. В. и Старыгина Л. П., Курс микробиологии, Сельхозгиз, 1940.
3. Букин В. Н., Куцева Л. А., Зайцева З. И., Природные источники витамина  $B_{12}$ , Витаминные ресурсы и их использование, Сборник 2, Изд. АН СССР, 1954.
4. Гаркина И. Н., Букин В. Н., Химический метод определения витамина D в рыбных жирах, Витаминные ресурсы и их использование, Изд. АН СССР, 1951.
5. Куцева Л. С., Микробиологический метод определения витамина  $B_{12}$ , Витаминные ресурсы и их использование, Сборник 3, Изд. АН СССР, 1955.
6. Лагунов Л. Л., Егорова Л. Н., Рехина Н. И., Еремеева М. Н., Консервирование кислотами рыбных отходов и малоценней рыбы, «Рыбное хозяйство», 1956, № 9.
7. Макашев А. П., Хранение свежей частиковой рыбы с применением холода и уксусной кислоты, Труды ВНИРО, т. XX, Пищепромиздат, 1952.
8. Arsberetning fra Fiskeriministeriets Forsglaboratorium for 1954, København, 1955.
9. Carl L. K., Fremgangsmåde til konservering af et foderstof. Dansk patentansøgning, H. 3415, 50, 1952.
10. Edin H., Undersökningar angaende importevtängningens aggviteproblem, Metoder för vätkonservering av animalt avfall Nordisk yordbrugsforskning, 22, 142, 1940.
11. Ein neuer Konservierungsmittel für Industrieheringe, Die Fischwaren und Feinkost-industrie, H. I, 1955.
12. Gasteil C. H., Improving the effectiveness of nitrite dips. Progr. Rep. of the Atlantic Coast Stations, No. 56, 1953.
13. Kreuzer R., Untersuchungen zur Durchführung der Fischgärungssilage, Arch. f. Fischereiwissenschaft, B. 4, 1952—1953.
14. Kreuzer R., Untersuchungen zur Durchführung der Fischgärungssilage, Arch. f. Fischereiwissenschaft, H. 1—2, 1954.
15. Olsson N., Försök rörande fiskproduternas tillvaratagande och användbarhet som foder för höns och kycklingar Lantbrukshögs kolans Husdjursförsoksanstalt Meddelande, H. 7, 1942.
16. Petersen H., Acid preservation of fish and fish offal, FAO, Fisheries Bull., vol. 6, No. 1—2, 1953.