

ХРАНЕНИЕ МОРОЖЕНОЙ РЫБЫ, ГЛАЗИРОВАННОЙ С ДОБАВЛЕНИЕМ АНТИОКИСЛИТЕЛЕЙ

Канд. техн. наук Р. Р. ПЕРЕПЛЕТЧИК, мл. научный сотрудник Е. И. НОВИКОВА
(Лаборатория новой технологии ВНИРО)

Ухудшение качества мороженой рыбы при хранении происходит главным образом вследствие частичной потери ею влаги, а также окисления и прогоркания содержащегося в ней жира. Особенно быстро «прогорают» рыбы с очень жирным мясом (например, осетровые и лососевые) или имеющие жир, отличающийся особенно высоким содержанием высоконепредельных кислот (например, сельдевые).

Чтобы прекратить усыхание мороженой рыбы, применяют глазирование ее. Глазурь, защищая поверхность рыбы от непосредственного контакта с воздухом, не только препятствует испарению из нее влаги, но и задерживает процесс окисления жира в рыбе. Работами ВНИИХ [1, 2] показано, что применение глазирования удлиняет срок хранения мороженой рыбы (сазан, лещ, судак) при температуре минус 18° на 4—5 месяцев.

Изысканию способов предохранения животных жиров от окисления посвящено большое число работ отечественных и зарубежных исследователей. Большинство этих работ, касающихся главным образом более или менее чистых жиров, обособленных от мышечной и соединительной ткани (топленое свиное сало, коровье масло, рыбий жир), было направлено на изыскание «стабилизаторов» или антиокислителей среди различных химических веществ, способных растворяться в жирах. Что касается предохранения от окисления жира, заключенного в животных тканях, в частности в мясе, консервированной разными способами рыбы, то этому вопросу, по-видимому, в связи с его гораздо большей сложностью посвящено сравнительно немного работ.

Единственно возможным путем применения антиокислителей для предохранения жира мороженой рыбы от окисления является введение их в наносимую на рыбу глазурь. Это требует, чтобы вещества, обладающие свойствами антиокислителя, обладали бы также способностью растворяться в воде. По данным зарубежных исследователей, к таким веществам относятся аскорбиновая и лимонная кислоты, глютаминовая кислота [7], моноглютамат натрия [13, 15, 16], нордигидрогвайяретовая кислота [6, 8, 9, 12, 14], а также этиловый, пропиловый, октиловый и додециловый эфиры галловой кислоты [3, 6, 10, 14].

Имеются рекомендации применения и более сложных соединений — двузамещенного аминотетилдиоксибензола, 1-окси-4-этокси-7-метил-5,8-дигидронафталина и других, ссылки на которые имеются в ряде патентов [4, 5, 7].

Задачей проводившейся нами работы было изыскание антиокислителей для предотвращения изменения жира в мороженных мелких сельдевых рыбах — балтийской салаке и каспийской анчоусовидной кильке, которые, как известно, подвержены очень быстрому прогорканию. С

указанной целью нами испытывались глютаминовая кислота, моноглютамат натрия и смесь аскорбиновой и лимонной кислот (1:1).

Методика проведения опытов была следующая.

Свежую рыбу (салаку и кильку) промывали в воде и замораживали брикетами в металлических формах в плиточных скороморозильных аппаратах при температуре: для салаки — минус 30° и для кильки — минус 20°.

Брикеты замороженной рыбы глазировали водными растворами антиокислителей с концентрацией 0,1—0,2%; для контроля одновременно заготавливали образцы брикетов, глазированные чистой водой и совсем не глазированные. Глазирование производили в холодильных камерах с температурой минус 10—15°. Глазурь наносили путем трехкратного погружения брикетов в воду или растворы антиокислителей на 2—3 секунды с перерывами между погружениями в 15 минут.

При данном способе глазирования толщина слоя глазури на брикете достигала 2—3 мм, а вес глазури составлял 8,5—11% к весу брикета (1—1,5 кг). Замораживали и глазировали брикеты рыбы на местах ее заготовки: салаку — на Лиепайском холодильнике в мае; кильку — на плавучем рыбном рефрижераторе «Ассора» (замораживание) и Махачкалинском холодильнике (глазирование) в сентябре.

Заготовленные образцы глазированных и неглазированных брикетов мороженой рыбы доставляли в Москву, где подвергали опытному хранению в холодильниках: салаку сохраняли при температурах минус 15° и минус 25°; кильку — при минус 15°.

Перед закладкой на хранение и во время последнего через каждые 1—2 месяца рыбу подвергали органолептическому и химическому исследованию. Для анализа в каждом случае брали по одному брикету рыбы. При органолептическом испытании, помимо наружного осмотра брикетов и дефростированной рыбы, производили варку рыбы и испытывали вкус и запах отваренной рыбы и бульона.

При химическом исследовании рыбы основное внимание было уделено анализу ее жира, в котором определяли кислотное, перекисное и йодное числа.

Жир для анализа выделяли путем экстракции обезвоженного сульфатом натрия рыбного фарша, настаиванием с серным эфиром на холоде. Полученную мисцеллу концентрировали путем отгонки части эфира на водяной бане с таким расчетом, чтобы содержание жира в остатке было в пределах от 7—8 до 12—13%. Данной концентрации мисцеллу непосредственно использовали для анализа, причем брали для определения кислотного числа жира 15 мл, для определения перекисного числа — 5 мл и йодного числа — 3 мл мисцеллы. Одновременно в отдельной пробе мисцеллы определяли содержание в ней жира. Наблюдения показали, что описанный способ исследования жира в мисцелле позволяет получать результаты достаточно точные и близкие получаемым при непосредственном анализе жира, но техника анализа при этом значительно упрощается.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ С САЛАКОЙ

Для опытов брали крупную салаку — длиной от 19 до 21 см. Салака была поймана сетями ночью и утром доставлена на холодильник, где сейчас же подверглась замораживанию.

В табл. 1 приведены результаты анализа пробы свежей рыбы, взятой перед замораживанием.

Как видно, даже в совершенно свежей салаке жир имеет довольно высокое кислотное число, особенно жир, выделенный из целой рыбы. Поэтому в дальнейшем, при исследовании рыбы в процессе холодиль-

Таблица 1

Объект исследования	Содержание в %		Характеристика выделенного жира	
	влага	жир	кислотное число	число перекисей
Целая рыба	78,4—84,2	5,3—7,4	20,5	0
Мясо рыбы	69,8—77,5	3,5—5,1	13,5	0

ного хранения, мы отказались от получения жира из целой рыбы и для анализа разделяли рыбу и извлекали жир только из мяса.

Салаку, хранившуюся при минус 25°, исследовали через 1, 3, 6, 8, 9½ и 11 месяцев хранения; салаку, хранившуюся при минус 15° — через 2, 3, 5, 7, 9½ и 11 месяцев. Результаты химического анализа жира, выделенного из салаки через разные сроки хранения, приведены в табл. 2 и 3. Исследования показали, что хранение при минус 25° имеет большое преимущество перед хранением при минус 15°. Так, рыба контрольной партии, глазированная водой без антиокислителя, после 3 месяцев хранения при минус 25° не имела признаков изменения, в то время как после 3 месяцев хранения при минус 15° качество рыбы сильно понизилось: мясо стало жестким и приобрело небольшой привкус горечи. Аналогичная картина наблюдалась и при сравнении органолептических свойств глазированной с антиокислителями рыбы, хранившейся при различной температуре.

Изменение химических показателей жира не всегда совпадало с результатами органолептической оценки рыбы. В частности, не наблюдалось строгой зависимости между увеличением кислотного числа жира и наличием у рыбы прогорклого вкуса. Перекисное и йодное число жира в этом отношении оказались гораздо более показательными, и рост их всегда совпадал с данными органолептического испытания. Однако число перекисей в подвергающемся окислению жире не имеет тенденции к постоянному увеличению, так как в процессе окисления жира перекиси превращаются в другие продукты окисления — альдегиды, кетоны и кислоты. Поэтому бывают случаи, когда рыба с привкусом горечи имеет жир с низким перекисным числом.

Через 5 месяцев хранения при минус 15° салака, глазированная с глютаминовой кислотой и моноглютаматом натрия, полностью сохранила свои товарные качества, в то время как салака, глазированная со смесью аскорбиновой и лимонной кислот имела небольшой привкус горечи, а глазированная чистой водой была явно прогорклой.

Через 7 месяцев хранения при минус 15° у рыбы, глазированной с глютаминовой кислотой, со смесью аскорбиновой и лимонной кислот и водой кислотное число жира очень сильно возросло, а йодное число снизилось. Соответственно сильно ухудшились и вкусовые качества рыбы, причем, рыба, глазированная водой без антиокислителей была признана нетоварной. Лучшую оценку получила салака, глазированная с моноглютаматом натрия.

Все образцы салаки, хранившиеся при минус 25° в течение 6 месяцев, практически не изменили своего качества. Через 9½ месяцев салака, глазированная с моноглютаматом натрия, также не имела изменений, но глазированная с другими антиокислителями (глютаминовой, аскорбиновой и лимонной кислотами) заметно снизилась в качестве, хотя и относилась еще к I сорту). В это же время контрольная салака, глазированная чистой водой, была настолько измененной, что была отнесена к нестандартной.

Таблица 2

Номер партии	Антиокислитель	Концентрация в %	Характеристика жира салаки, хранившейся при минус 15°																	
			2 месяца			3,5 месяца			5 месяцев			7 месяцев			9,5 месяцев			11 месяцев		
			кислотное число	перекисное число	йодное число	кислотное число	перекисное число	йодное число	кислотное число	перекисное число	йодное число	кислотное число	перекисное число	йодное число	кислотное число	перекисное число	йодное число	кислотное число	перекисное число	йодное число
1	Глютаминовая кислота	0,1	34,9	0,05	129,0	37,2	0,08	121,8	47,14	0,09	129,0	46,3	0,03	118,8	51,0	0,11	131,0	—	—	—
2	Глютаминовая кислота	0,2	36,5	0,08	—	33,2	0,05	113,7	42,3	0,10	118,7	51,0	0,06	114,9	55,8	0,16	144,3	—	—	—
3	Моноглутамат натрия	0,1	32,6	0,05	130,2	31,5	0,08	—	44,2	0,11	131,4	47,7	0,06	115,0	46,0	0,16	123,2	—	—	—
4	Моноглутамат натрия	0,2	28,1	0,05	131,1	42,8	0,12	133,2	46,8	0,19	114,4	51,2	0,07	116,4	47,74	0,17	110,8	52,1	0,24	120,0
5	Аскорбиновая + лимонная кислота	0,1	32,6	0,05	134,4	—	0,08	—	43,1	0,15	109,1	—	0,07	82,2	49,5	0,12	115,2	—	—	—
6	То же	0,2	34,6	0,05	134,1	31,9	0,08	137,5	46,1	0,17	114,9	—	—	—	57,0	0,07	141,1	49,2	0,41	114,6
7	Глазирование водой без антиокислителя (контрольный опыт)	—	28,0	0,12	129,6	33,2	0,06	124,2	47,6	0,09	101,4	50,4	0,12	96,5	45,2	0,43	127,2	—	—	—

Таблица 3

Номер партии	Антиокислитель	Концентрация в %	Характеристика жира салаки, хранившейся при минус 25°														
			1 месяц			6 месяцев			7 месяцев			9,5 месяцев			11 месяцев		
			кислотное число	перекисное число	йодное число	кислотное число	перекисное число	йодное число	кислотное число	перекисное число	йодное число	кислотное число	перекисное число	йодное число	кислотное число	перекисное число	йодное число
1	Глютаминовая кислота	0,1	23,3	0	126,2	20,4	0,13	107,8	25,0	0,05	116,5	27,0	0,14	99,2	—	—	—
2	Глютаминовая кислота	0,2	29,1	0	125,5	34,1	0,13	128,7	21,8	0,07	105,2	34,4	0,15	121,5	—	—	—
3	Глютамат натрия	0,1	22,2	0	139,8	25,3	0,09	119,9	23,8	0,07	105,9	25,4	0,17	104,4	22,2	0,29	119,2
4	Глютамат натрия	0,2	18,3	0	134,8	22,4	0,07	103,9	21,6	0,08	97,1	22,0	0,23	121,6	23,8	0,22	112,9
5	Аскорбиновая + лимонная кислота	0,1	19,6	0	122,8	29,3	0,08	120,3	24,4	0,10	126,4	20,3	0,21	110,7	25,1	0,17	110,0
6	То же	0,2	23,7	0	135,3	20,8	0,05	107,4	27,1	0	101,6	33,6	0,21	123,7	22,1	0,24	118,3
7	Глазирование водой без антиокислителя (контрольный опыт)	—	25,0	0	133,7	25,9	0,14	113,8	22,2	0,05	98,2	31,0	0,36	117,9	18,5	1,00	106,5

Т а б л и ц а 4

Номер партий	Антиокислитель	Концентрация в %	Характеристика жира кильки, хранившегося при минус 15°														
			2 месяца			3 месяца			4 месяца			6 месяцев			7 месяцев		
			кислотное число	перекисное число	водное число	кислотное число	перекисное число	водное число	кислотное число	перекисное число	водное число	кислотное число	перекисное число	водное число	кислотное число	перекисное число	водное число
1	Глутаминовая кислота	0,1	30,5	4,82	151,6	37,4	1,56	151,6	38,0	1,45	153,9	45,9	5,21	154,7	—	—	—
2	"	0,2	33,6	5,61	156,2	40,9	2,05	142,7	37,8	3,19	135,6	41,1	3,80	153,0	37,9	3,47	124,9
3	Моноглутамат натрия	0,1	20,6	3,50	147,0	41,3	отс.	134,7	43,9	1,73	159,7	38,6	5,79	133,4	—	—	—
4	"	0,2	37,4	4,95	160,3	36,9	1,84	141,3	35,0	2,53	146,5	37,0	5,34	155,8	40,2	3,16	148,3
5	Аскорбиновая + лимонная кислота	0,1	32,0	4,20	156,1	41,8	2,78	168,3	38,6	1,39	157,8	37,0	3,64	131,7	—	—	—
6	То же	0,2	32,6	4,57	158,2	39,9	1,64	143,3	33,0	5,09	134,3	38,8	4,58	145,6	43,1	4,24	104,6
7	Глазирование чистой всдой без антиокислителя	—	26,1	4,35	151,6	35,2	1,84	118,5	36,9	7,85	138,6	Хранение прекращено			—	—	—
8	Рыба неглазированная	—	30,2	11,51	158,0	31,5	3,46	135,3	35,9	10,67	120,7				—	—	—

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ С АНЧОУСОВИДНОЙ КИЛЬКОЙ

Взятая для опытов килька выловлена на электросвет при помощи рыбонасоса; килька имела размеры от 9 до 11,5 см. Замораживалась килька на судне сразу после вылова.

Анализ, доставленной в Москву с места промысла кильки, при закладке ее на опытное хранение дал следующие результаты (анализу подвергались тушки без головы и внутренностей) в %:

Влага	77,5
Жир	2,4
Кислотное число жира	31,6
Перекисное " "	1,91
Иодное " "	156,9

Как видно, уже в начале хранения кильки жир содержал значительное количество свободных кислот и перекисей.

Результаты исследования жира кильки в процессе хранения ее при минус 15° приведены в табл. 4.

Испытание показало, что уже через 2 месяца хранения килька неглазированная, а также глазированная водой без антиокислителя, стала невкусной и приобрела привкус горечи. Кислотное число жира данных образцов рыбы заметно не изменилось, но перекисное число сильно возросло, особенно у неглазированной рыбы. Килька, глазированная с глютаминовой кислотой и со смесью аскорбиновой и лимонной кислот за это время изменилась незначительно, а глазированная с глютаматом натрия совсем не изменилась.

После 3 месяцев хранения неглазированная и глазированная водой килька совсем утратила товарное качество, в то время как глазированная с антиокислителями мало изменилась. Лучшей при этом была найдена опять килька, глазированная с моноглютаматом натрия. Как в опытах с сала-

кой, химические показатели жира кильки не вполне согласовались с ее органолептической оценкой. Так, кислотные числа жира кильки, глазированной 0,1 и 0,2%-ными растворами моноглутамата натрия, к концу 3 месяца хранения значительно увеличились, в то время как на вкус рыба оставалась хорошей. Сопоставление перекисных чисел кильки, хранившейся 2 и 3 месяца, показывает, что на 3-м месяце хранения процесс окисления жира углубляется, причем первичные продукты окисления в виде перекисей переходят во вторичные — альдегиды, жирные кислоты и т. п.

Дегустации, проводившиеся через 4 и 6 месяцев хранения рыбы, показали, что килька, глазированная с моноглутаматом натрия (0,2%), а также со смесью аскорбиновой и лимонной кислот (0,2%), за этот срок сохранилась вполне удовлетворительно.

Проведенные опыты не позволяют сделать окончательных выводов в отношении стойкости кильки, глазированной с разными антиокислителями, поскольку хранению подвергались очень небольшие партии и при том только при одной температуре (-15°). Однако полученные результаты достаточно ясно показывают, что глазурь, приготовленная с добавлением к воде моноглутамата натрия и смеси аскорбиновой и лимонной кислот, предохраняет кильку от окисления значительно лучше, чем глазурь из чистой воды.

ВЫВОДЫ

1. Глазирование мороженой салаки и кильки 0,2%-ными растворами моноглутамата натрия, смеси аскорбиновой и лимонной кислот и глютаминовой кислоты позволяет заметно удлинить срок хранения этих рыб.

2. Наиболее эффективным из испытанных антиокислителей оказался моноглутамат натрия; наименее эффективным — глютаминовая кислота; смесь аскорбиновой и лимонной кислот занимает промежуточное положение.

3. Салака, глазированная чистой водой, сохраняется без изменения качества при минус 15° в течение 3 месяцев. При этих же условиях салака, глазированная раствором глютаминовой кислоты, а также смеси аскорбиновой и лимонной кислот, вполне удовлетворительно сохранялась в течение 6—7 месяцев, а глазированная раствором моноглутамата натрия сохранила вкус и запах, присущие свежей рыбе, в течение 9 месяцев.

4. Килька, глазированная чистой водой, сохраняется при минус 15° без изменения в течение всего 2 месяцев, в то время как глазированная 0,1%-ными растворами моноглутамата натрия и смеси аскорбиновой и лимонной кислот — в течение 4 месяцев, а глазированная 0,2%-ными растворами данных антиокислителей — в течение 6 месяцев.

5. При понижении температуры с минус 15° до минус 25° срок хранения мороженой салаки удлиняется примерно в 2 раза.

Испытания различных антиокислителей применительно к хранению мороженой кильки и других сельдевых рыб будут продолжаться.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Пискарев А. Н. и Гакичко С. И., Основные показатели глазированной рыбы, «Холодильная техника», 1954, № 4.
2. Пискарев А. И., Влияние глазури на сохранение качества и удлинение сроков хранения мороженой рыбы, «Холодильная техника», 1954, № 3.
3. Патент США 2648608, 11.08.53, Chicago, American Meat Institute Foundation, 1953.
4. Патент США 2652332, 15.09.53, Рефер. журнал «Химия», Изд. АН СССР, 1955, № 7.

5. Патент Франции, 1037386, 16.09.53, Рефер. журнал «Химия», Изд. АН СССР, 1955, № 11.
 6. Патент Канады, 496134, 15.09.53, Рефер. журнал «Химия», Изд. АН СССР, 1955, № 11.
 7. Патент США 2886724, 17.08.54, Universal oil Products Co., 1, 1954.
 8. Lundberg Walter O. Barers, Digest, 27, № 3, 1953.
 9. Nordihydroguaiaretic acid (NDGA). Oleagineux, 5, 1950.
 10. Neue Hollandische antioxidanten, Fette und Seifen 56, № 1, 1954.
 11. RKW Mitteilungen, Glutaminsäure zur Lebensmittelkonservierung. Die Kälte, H. 5, 1954.
 12. Die antioxidant properties of NDGA Oleagineux, 5, 1950.
 13. Theuse monosodium glutamate in frozen foods, Food Technol, 6, 1952.
 14. Antioxidant effects of nordihydroguaiaretic acid and of propylgallate, Univ. Chele, 3, 1951.
 15. Natrium glutaminat bei tiefgekuhltem Fisch, Fischwaren und Feincostringindustrie, № 2, 1954.
 16. Walter G. Meyer. Monosodium Glutamato its manufacture and uses. Food Manufacture, august № 1, 1950.
-