

## ВЛИЯНИЕ СУШКИ МЕТОДОМ СУБЛИМАЦИИ НА ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ МЫШЕЧНОЙ ТКАНИ РЫБЫ

Канд. техн. наук Н. А. ВОСКРЕСЕНСКИЙ

Значительное количество работ, опубликованных в отечественной и иностранной литературе, характеризует сушку в глубоком вакууме как наиболее совершенный способ обезвоживания пищевых продуктов.

Однако мнения исследователей о степени сохранения свойств продуктов при сушке этим методом расходятся. Одни [8, 14, 15] считают, что при сушке сублимацией свойства продуктов не меняются и после оводнения сущеных продуктов их первоначальное состояние восстанавливается. В других же, главным образом более поздних, исследованиях [9, 10, 13, 16, 17] высказывается мнение, что замоченные в воде сущеные продукты и, в частности, рыба [13] несколько отличаются от свежих, но в чем именно состоит это отличие, в большинстве случаев не сообщается.

Отсутствие единого мнения о влиянии сушки методом сублимации на свойства продуктов объясняется тем, что по этому вопросу накоплено пока мало экспериментальных данных, а сущность явлений и процессов, происходящих в продуктах во время сушки их в замороженном состоянии, изучена недостаточно.

Наиболее подробные теоретические объяснения сущности этого метода сушки имеются в работах Лыкова [8, 9].

Свою точку зрения о полной обратимости процесса сушки методом сублимации в вакууме Лыков обосновывает тем, что при этом способе сушки обезвоживание происходит при температуре не выше криогидратной точки, при которой коллоидное тело замерзает в виде однородной массы, что исключает возможность концентрации белковых молекул и обуславливает сохранение неизменности молекулярной структуры сушимого продукта.

Мы не можем согласиться с физической гипотезой Лыкова, так как она не учитывает изменения коллоидно-химических свойств сырья, оказывающих решающее влияние на консистенцию пищевых продуктов. Кроме того, большинство пищевых продуктов по своей физико-химической природе неоднородно, а потому они не могут замерзать в виде однородной массы. Наконец, нельзя согласиться с оценкой метода сушки, учитывающей сохранение только молекулярной структуры продукта. По нашему мнению, необходимо учитывать также мицеллярную структуру и другие специфические особенности строения пищевых продуктов, связанные с структурой образующих их колloidных систем.

В этом отношении совершенно справедливо высказывание Михайлова [11], что свойства тканевых белков определяются не только особенностями их молекул, но и особенностями еще более крупных структурных элементов.

Нами установлено [3], что при замораживании происходит денатурация белков и структурно-механические и химические свойства мышечной ткани свежей рыбы изменяются.

При сушке рыбы в замороженном состоянии методом сублимации, помимо указанных изменений, в ней должны происходить и дополнительные изменения, связанные с удалением из рыбы воды не только свободной и диффузного слоя, но частично и адсорбционного слоя. Последнее приводит к разрушению коллоидной системы и частичному нарушению строения мышечной ткани рыбы, при котором вряд ли полностью сохраняется молекулярная структура. Расклинивающее действие кристаллов льда, особенно образующихся при замерзании воды адсорбционного и прилегающего к нему слоя, вероятно, в значительной степени расщепляет межмолекулярные связи, частично разрывая их.

Для выяснения сущности явлений, происходящих в рыбе во время сушки сублимацией, проводили специальные наблюдения за изменением коллоидно-химических и структурно-механических свойств мышечной ткани свежего сома и щуки, а также мороженой трески<sup>1</sup>. Сома и щуку доставляли в лабораторию в живом виде; мороженую треску обычной промышленной заготовки до опытов хранили на холодильнике в течение двух месяцев.

Рыбу сушили при следующих условиях: начальная температура рыбы и температура сублимации минус 20° (при этой температуре в рыбе замерзает вся иммобилизованная вода); температура сушки 50° (при этой температуре из рыбы испаряется вся иммобилизованная вода); общее остаточное давление в сублиматоре 0,8 мм рт. ст.

Анализировали свежую и высушеннную рыбу, а также сушеную — замоченную в воде и отваренную. При выборе такой методики мы исходили из того, что сушеную рыбу перед кулинарной обработкой обязательно замачивают в воде, в результате чего у нее в той или иной мере восстанавливаются свойства свежей рыбы.

В рыбе общепринятыми методами определяли содержание влаги, жира, белка и золы. Кроме того, для характеристики состояния азотистых веществ учитывали отдельно азот солерастворимый, водорастворимый, небелковый, аминный и азот летучих оснований. Определения производили следующим образом:

солерастворимый азот — путем определения общего азота в солевой вытяжке (в 7%-ном растворе NaCl) из навески мышечной ткани;

водорастворимый азот — путем определения общего азота в водной вытяжке из мышечной ткани;

небелковый азот — путем определения общего азота в водной вытяжке из мышечной ткани после осаждения из нее белков трихлоруксусной кислотой;

азот аминный — титрованием по Зеренсену из той же вытяжки, что и небелковый азот;

азот летучих оснований — по разработанному ВНИРО (А. А. Лазаревский) методу выделения летучих оснований из водной вытяжки отгонкой с паром и последующего колориметрирования отгона с реактивом Несслера.

Результаты анализов мышечной ткани до и после сушки<sup>2</sup>, а также содержание различных форм азота приводятся в табл. 1.

<sup>1</sup> Под совершенно свежей рыбой мы понимаем рыбу, не достигшую стадии посмертного окоченения.

<sup>2</sup> Анализы, как и в табл. 2 и 3, выполнены Т. В. Сергеевой и К. В. Мартемьяновой.

Таблица 1

Вид рыбы и состояние мышечной ткани	Химический состав в %				Калорийность в ккал на 100 г	Содержание различных форм азота в % на сухое вещество					
	влага	жир	белок	зола		общий	солераст-воримый	водораст-воримый	небелко-вый	аминный	летучих оснований
Щука											
свежая	81,17	0,59	16,69	1,16	78,8	14,97	9,77	6,27	2,00	0,37	0,027
сушеная	7,48	2,61	85,88	5,88	375,1	14,84	3,18	2,15	2,15	0,48	0,023
Сом											
свежий	80,82	1,17	16,44	1,08	82,9	15,33	10,72	4,72	1,74	0,27	0,017
сушеный	5,07	5,69	86,25	5,64	406,5	14,54	4,13	3,00	1,89	0,35	0,020
Треска											
дефростированная	79,86	0,43	19,38	1,21	92,7	15,39	4,81	3,13	1,54	0,47	—
сушеная	6,25	3,46	84,13	5,21	396,5	14,41	4,92	3,22	1,61	0,38	—

Как видно из табл. 1, сухая мышечная ткань представляет собой белковый концентрат, содержащий в среднем около 85% белка. В результате удаления из рыбы 98% первоначального количества воды калорийность продукта после сушки возрастает более чем в 5 раз.

Содержание солерастворимого и водорастворимого азота в мышечной ткани свежей рыбы после сушки значительно уменьшается, а у дефростированной рыбы остается почти без изменения.

По-видимому, в мышечной ткани трески во время ее замораживания и последующего хранения на холодильнике процесс денатурации зашел настолько далеко, что повторное замораживание и обезвоживание при сушке уже не могли оказать значительного влияния на состояние белков.

Содержание солерастворимого и водорастворимого азота во всех образцах сушеної рыбы, независимо от ее состояния перед сушкой, оказалось близким, что указывает на общность процессов замораживания и сушки методом сублимации.

Отделение воды от колloidной системы в обоих случаях сопровождается необратимым нарушением свойств белков, выражющимся в уменьшении их растворимости в воде и солевом растворе. Однако при сушке методом сублимации степень денатурации азотистых веществ более значительна, чем только при замораживании, что подтверждается представленными в табл. 2 данными анализа мышечной ткани свежего сома, замороженного до  $-20^{\circ}$  и высушенного в вакууме при температуре сублимации  $-20^{\circ}$ .

Таблица 2

Номер опыта	Состояние ткани	Содержание азота в % на сухое вещество		Степень денатурации азота в %	
		солераст- воримого	водораст- воримого	солераст- воримого	водораст- воримого
1 (замора- живание)	Свежая . . . . .	9,85	3,55	—	—
	Замороженная . . .	5,75	3,60	41,6	0
2 (сушка)	Свежая . . . . .	10,75	4,72	—	—
	Сушеная . . . . .	4,13	3,00	61,4	37,4

Из данных табл. 2 видно, что солерасторимые азотистые вещества при замораживании и сушке денатурируются в большей степени, чем водорастворимые.

При термической обработке (сушка и варка) мышечной ткани свежей рыбы (сома) растворимость солерасторимых и водорастворимых белков значительно уменьшается (табл. 3). Варили рыбу в течение 20 мин. в слегка подсоленной кипящей воде.

Таблица 3

Состояние мышечной ткани	Содержание воды в %	Содержание форм азота в % на сухое вещество				
		общего	солерасторимого	водорастворимого	небелкового	аминного
Свежая . . . . .	82,85	15,33	10,72	4,72	1,74	0,27
Свежая отваренная . . .	76,86	14,91	6,17	3,22	1,04	0,25
Сушеная . . . . .	5,07	14,54	4,13	3,00	1,89	0,35
Сушеная замоченная в воде в течение 3 час. .	75,05	14,59	4,49	4,45	1,02	0,21
Сушеная, замоченная и отваренная . . . . .	69,59	14,48	2,56	2,68	0,66	0,26

При замачивании сушеной мышечной ткани ее химические свойства полностью не восстанавливаются и по сравнению со свежей эта ткань содержит значительно меньше солерасторимого и водорастворимого азота.

Аналогичная картина наблюдается и при сравнении отваренной свежей и замоченной сушеною рыбы. Растворимых белков в отваренной свежей рыбе в 2 раза больше, чем в отваренной сушеною рыбе. Это явление вполне закономерно, так как в первом случае мышечная ткань подвергалась трехкратной термической обработке (замораживание, сушка и варка), а во втором — только однократной (варка).

В свежей рыбе после варки сохраняется значительно больше воды (76,86%), чем в вареной сушеною рыбе (69,59%). Это еще раз свидетельствует о денатурации мышечной ткани в процессе сушки; денатурация выражается в уменьшении иммобилизационной способности ткани по отношению к воде.

Количество небелкового азота в сушеною рыбе после замачивания уменьшилось почти вдвое в результате перехода части азотистых веществ в воду. Во время варки замоченной рыбы азотистые вещества продолжали выделяться в воду, и отваренная сушеная рыба содержала экстрактивных веществ на 30% меньше, чем рыба, отваренная в свежем виде.

В табл. 4 приведены данные, характеризующие изменение содержания различных форм азота в рыбе на различных стадиях обработки по отношению к их первоначальному количеству в исходном сырье, из которых видно, что при сушке и при кулинарной обработке рыбы денатурируются прежде всего белки типа глобулинов.

Таблица 4

Форма азота	Содержание различных форм азота в % к азоту, содержащемуся в рыбе до сушки	
	после сушки	после замачивания и варки
Солерасторимый . . .	38,5	23,9
Водорастворимый . . .	63,5	54,6
Небелковый . . . . .	108,6	38,0

различных стадиях обработки по отношению к их первоначальному количеству в исходном сырье, из которых видно, что при сушке и при кулинарной обработке рыбы денатурируются прежде всего белки типа глобулинов.

## СТРУКТУРНО-СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СУХОЙ МЫШЕЧНОЙ ТКАНИ

Как известно, структура сорбента характеризуется плотностью, пористостью и удельной поверхностью. Эти же показатели мы считаем возможным использовать для характеристики сушеної мышечной ткани, которую мы рассматриваем в данном случае как сорбент.

Согласно классификации Дубинина [5], плотность может иметь три разновидности:

1) истинная плотность ( $d$  г/см<sup>3</sup>) — вес единицы объема «плотной части» сухой мышечной ткани рыбы;

2) кажущаяся плотность ( $\delta$  г/см<sup>3</sup>) — вес единицы объема сухой мышечной ткани рыбы;

3) гравиметрическая плотность ( $\gamma$  г/см<sup>3</sup>) — вес единицы объема слоя сухой мышечной ткани рыбы (насыпной вес).

Мы определяли только истинную и кажущуюся плотность, причем объем пор в сухой ткани устанавливали адсорбционно-структурным методом, разработанным Дубининым и Киселевым [6, 7].

Методика проведения опытов заключалась в следующем. Для определения истинной плотности мышечную ткань дефростированной трески измельчали на мясорубке, сушили до содержания воды 6—7%, затем измельчали на мельнице и просеивали через сито с размером ячеи 0,25 мм. От просеянного материала брали пробу 2,5—3,0 г и сушили до постоянного веса при 115°. Объем сухой навески определяли путем заливки бензолом в пикнометре на 50 см<sup>3</sup>. Дегазировали навеску в вакуум-эксикаторе путем периодического подключения его к вакуум-насосу, создающему в реципiente остаточное давление 0,01 мм рт. ст. При расчете истинной плотности в рекомендуемую Дубининым [5] формулу вводили поправку на растворение бензолом жира, содержащегося в навеске, соответственно чему формула приобретала вид

$$d = \frac{m - m'}{V_2 - V'_2},$$

где:  $d$  — истинная плотность в г/см<sup>3</sup>;

$m$  — навеска абсолютно сухой мышечной ткани рыбы в г;

$V_2$  — истинный объем абсолютно сухой мышечной ткани рыбы в см<sup>3</sup>;

$V'_2$  — объем жира в навеске в см<sup>3</sup>;

$m'$  — вес жира в навеске в г.

При определении кажущейся плотности порядок подготовки пробы оставался таким же, но материал подвергался более грубому измельчению (размеры зерен 2,0—2,5 мм). Определяли эту плотность на приборе нашей конструкции (рис. 1), в основу которой положен принцип работы прибора Хербста [5]. Дегазировали пробы в течение 8 час. при помощи вакуумного насоса ВН-2, обеспечивающего разжение в 0,01 мм рт. ст. Затем под вакуумом стакан прибора заполняли ртутью.

Кажущуюся плотность сухой мышечной ткани, или объемный вес скелета материала, подсчитывали по формуле

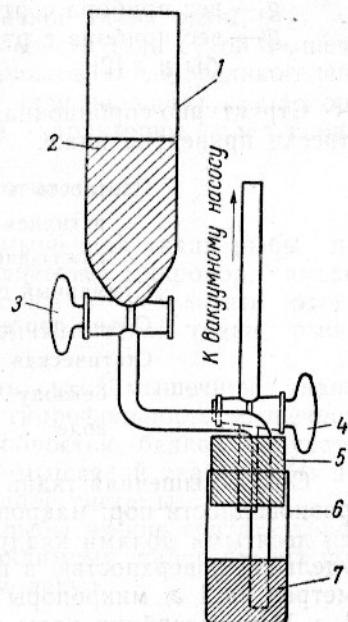


Рис. 1. Прибор для определения плотности сухой мышечной ткани рыбы:

1—цилиндр; 2—ртуть; 3, 4—краники; 5—проба; 6—стакан; 7—сухая рыба.

$$\delta = \frac{dA}{g_1 - g_2 + A} ,$$

где:  $\delta$  — кажущаяся плотность в  $g/cm^3$ ;  
 $d$  — удельный вес ртути в  $g/cm^3$ ;  
 $A$  — навеска измельченной сухой мышечной ткани рыбы в  $g$ ;  
 $g_1$  — вес прибора с ртутью в  $g$ ;  
 $g_2$  — вес прибора с ртутью и навеской сухой мышечной ткани рыбы в  $g$  [2].

Структурно-сорбционная характеристика сухой мышечной ткани трески приведена ниже.

Плотность в $g/cm^3$ :	
истинная . . . . .	1,30
кажущаяся . . . . .	0,55
Суммарный объем пор в $cm^3$ . . . . .	
Объем пор в % . . . . .	57,69
Статическая активность при $20^\circ$ по	
бензолу . . . . .	0,094
воде . . . . .	0,79

Сухая мышечная ткань рыбы имеет, по-видимому, все три известные разновидности пор: макропоры с удельной поверхностью, выражющейся десятыми долями квадратного метра на 1  $g$ ; переходные поры с удельной поверхностью в пределах до нескольких десятков квадратных метров на 1  $g$ ; микропоры с удельной поверхностью в  $250-900 m^2$  на 1  $g$ . При адсорбции поры заполняются жидкостью, причем наибольшее значение имеют микропоры. Распределение в сухой мышечной ткани различных видов пор мы выявляли косвенным методом, определяя удельную поверхность ткани по формуле

$$S_0 = \frac{Q_{usm}}{q} ,$$

где:  $S_0$  — удельная поверхность порошка мышечной ткани рыбы в  $cm^2/g$ ;  
 $Q_{usm}$  — теплота смачивания в  $кал/g$ ;  
 $q$  — изменение свободной энергии при смачивании 1  $cm^2$  поверхности в  $эр/см^2$ .

Величина  $q$  для гидрофильных систем, к которым можно отнести и мышечную ткань рыбы, составляет  $116 \text{ эрг}/\text{см}^2$ . Переводя калории в эрги и выражая  $S_0$  в  $m^2/g$ , мы получим следующую расчетную формулу:

$$S_0 = \frac{Q_{usm} \cdot 4 \cdot 186 \cdot 10^7}{116 \cdot 10^4} .$$

Величины удельной поверхности, подсчитанные по найденным нами истинным теплотам смачивания (табл. 5), свидетельствуют о том, что мышечная ткань щуки и трески имеет сильно развитую внутреннюю поверхность, образующуюся главным образом из микропор.

Таблица 5

Виды рыбы	$Q_{usm}$ в $кал/g$	$S_0$ в $m^2/g$
Щука . . . . .	23,6	854,4
Треска . . . . .	24,8	899,3

Данные табл. 5 характеризуют не всю мышечную ткань, а только структуру септы, сарколеммы, миофибрилл и частично эндомизия, так как при определении истинной теплоты смачивания из мышечной ткани рыбы была предварительно извлечена водорастворимая фракция белков. Таким образом, удельную поверхность, подсчитанную по истинной теплоте смачивания, можно условно рассматривать как удельную поверхность структурной решетки геля мышечной ткани рыбы.

При сравнении структурно-сорбционных свойств геля сухой мышечной ткани трески, щуки и некоторых материалов (угля, селикогелей, глины) видно, что мышечная ткань рыбы (в виде порошка) как адсорбент занимает особое положение и для нее характерны следующие особенности:

- 1) небольшая истинная и кажущаяся плотность;
- 2) большой суммарный объем пор;
- 3) малая статическая активность сухой мышечной ткани рыбы по бензолу, что свидетельствует о большом количестве микропор, имеющих меньшие размеры, чем молекулы бензола; в результате этого абсолютное большинство капилляров в сухой мышечной ткани рыбы недоступно для молекул бензола;
- 4) очень большая статическая активность сухой мышечной ткани рыбы по воде, что характеризует большую гидрофильность мышечной ткани рыбы. Кроме того, в связи со способностью белков набухать увеличивается статическая активность сухой мышечной ткани рыбы по воде, так как увеличивается емкость коллоидной системы.

Таким образом, сухую мышечную ткань рыбы можно считать хорошим адсорбентом для водяных паров и, по-видимому, паров других поллярных жидкостей с небольшим размером молекул.

### ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ СУХОЙ МЫШЕЧНОЙ ТКАНИ

Для выявления особенностей строения проводили гистологические исследования мышечной ткани свежей, замороженной и сушеной рыбы.

Рыбу сушили с предварительным замораживанием или без него, затем дегазировали при остаточном давлении 0,1 мм рт. ст. в течение 1,5 час. и замачивали в воде в течение 4 час.

Для гистологических анализов применяли метод парафиновых срезов, которые окрашивали гематоксилином и смесью Ван-Гисона. Свежую, замороженную и замоченную сухую ткань фиксировали в 10%-ном формалине и в жидкости Ценкер-формол (параллельная фиксация), а сухую рыбу не фиксировали.

Срезы толщиной 8—12 мк делали на санном микротоме. Препараты изучали под микроскопом в проходящем свете при увеличении в 90, 450 и 900 раз. С некоторых наиболее характерных препаратов делали микроснимки при увеличении в 240 и 400 раз. Перед гистологическими анализами образцы сухой мышечной ткани рыбы предварительно исследовали под микроскопом при небольшом увеличении и фотографировали.

На фотографиях образцов мышечной ткани щуки и сома (рис. 2), высушеннной с предварительным замораживанием, видно, что сухая мышечная ткань представляет собой капиллярно-пористое тело с небольшими трещинами и разрывами в отдельных местах. Отчетливо видны септы, корочка на поверхности отсутствует. Образец мышечной ткани сома менее деформирован, чем щуки. Это можно объяснить особенностями строения ткани сома и влиянием жира.

При сушке без предварительного замораживания по мере повышения температуры сушки разрушение мышечной ткани рыбы значительно усиливается (рис. 3).

У образца мышечной ткани щуки, высушеннной при 20° без предварительного замораживания, корочка на поверхности едва заметна, а внутри куска видны большие трещины, располагающиеся параллельно септам (см. рис. 3, а). Других отличий от ткани щуки, высушенной с предварительным замораживанием, не наблюдается (см. рис. 2).

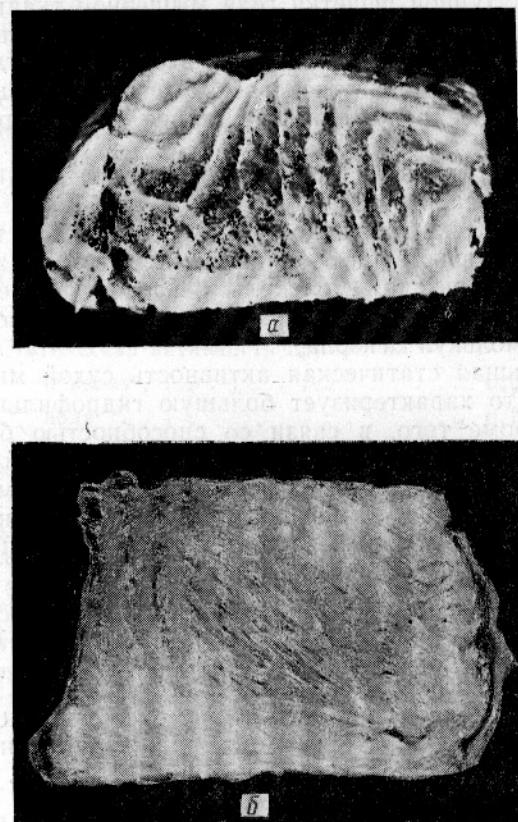


Рис. 2. Мышечная ткань, высушенная с предварительным замораживанием:  
а—щука; б—сом.

В образцах, высушенных при 50 и особенно при 80° (рис. 3, б, в), на поверхности хорошо видна корочка, а внутри вследствие разрывов ткани образовались большие пустоты. Деформация оказалась настолько сильной, что даже септы в середине кусочков во многих местах разорваны.

В мышечной ткани сома в результате сушки произошли аналогичные изменения, но на поверхности ее образовалась более плотная матовая воскообразная корочка.

Таким образом, даже при небольшом увеличении удалось обнаружить довольно значительные изменения в строении мышечной ткани рыбы при сушке и установить, что эти изменения, связанные с разрушением строения мышечной ткани, усиливаются по мере повышения температуры сушки и особенно в том случае, когда рыбу высушивают без предварительного замораживания.

Результаты гистологического исследования срезов свежей, мороженой и сушеної мышечной ткани щуки при увеличении в 240, 400 и 900 раз приведены ниже.

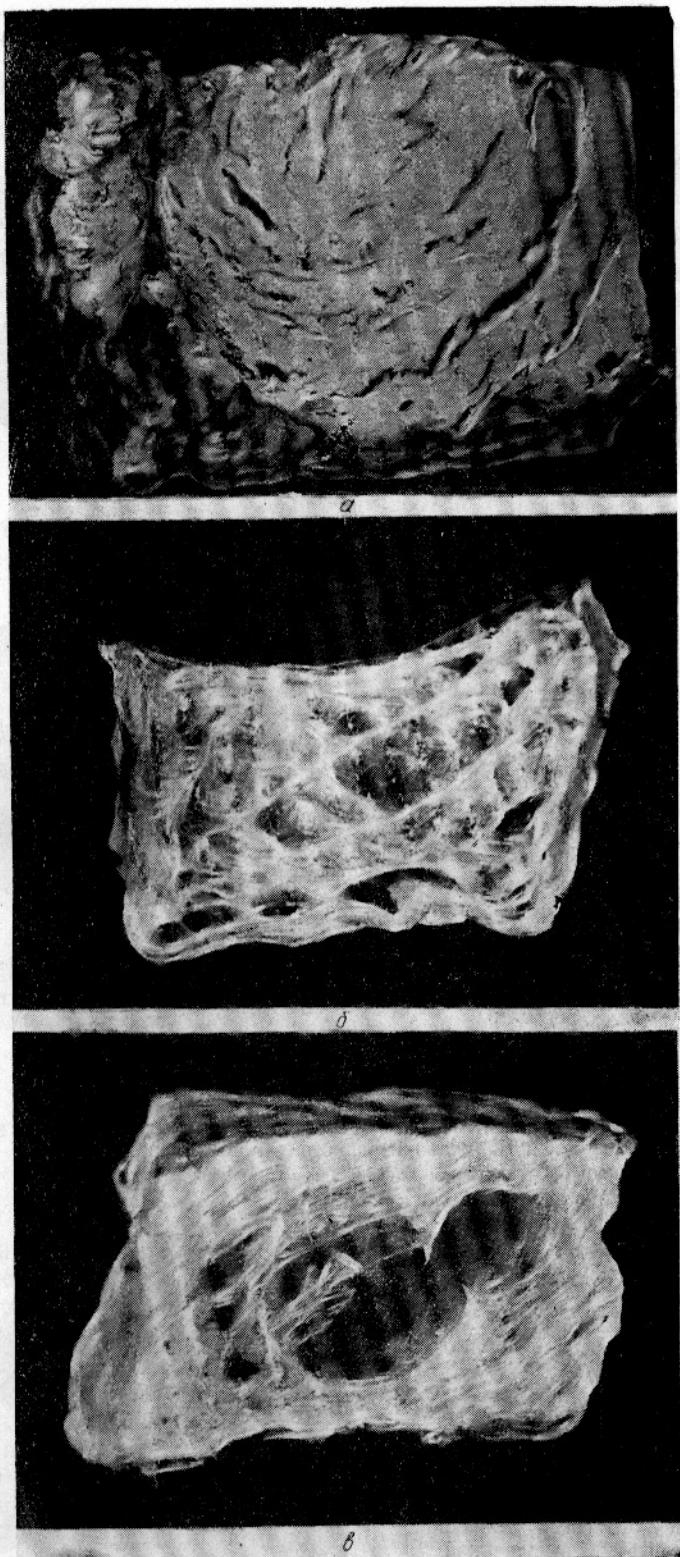


Рис. 3. Мышечная ткань щуки, высушенная без предварительного замораживания при температуре сушки:

*a* — 20°; *b* — 50°; *c* — 80°

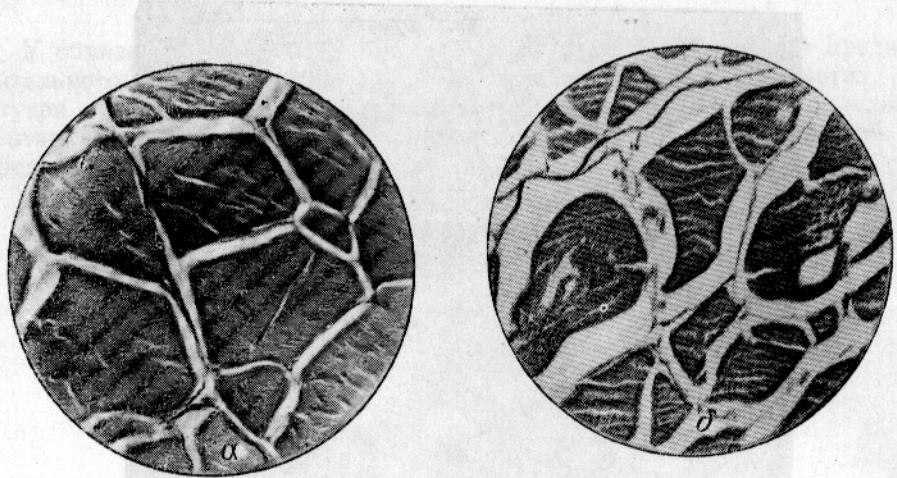


Рис. 4. Микрофотография поперечного среза мышечной ткани щуки:  
а — свежей; б — замороженной до  $-20^{\circ}$ .

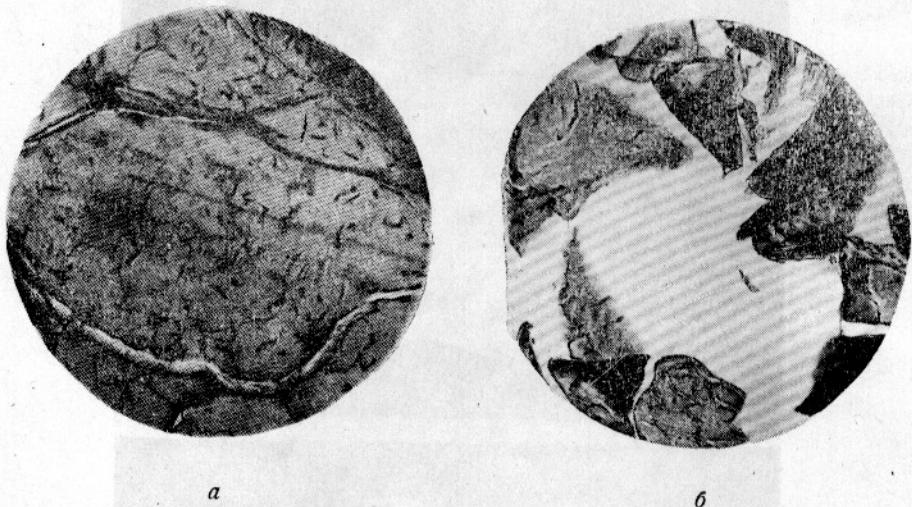


Рис. 5. Микрофотография поперечного среза мышечной ткани щуки, высушел-  
ной без предварительного замораживания:  
а — у поверхности образца; б — в середине образца.

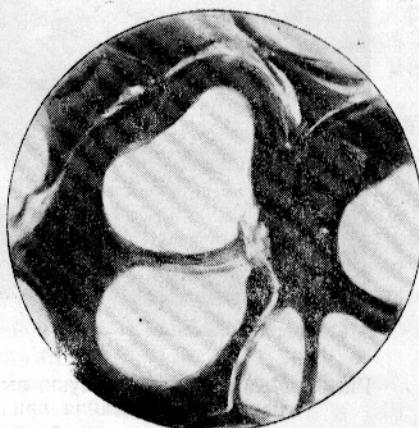


Рис. 6. Микрофотография  
поперечного среза мышечной  
ткани щуки, высушенно-  
й с предварительным  
замораживанием.

Вид ткани	Состояние ткани
Свежая	Мышечные волокна сочные, извитые, несморщененные; исчерченность хорошо видна. Соединительная ткань не нарушена (рис. 4, а) и по сравнению с мышечными волокнами занимает небольшое пространство. Хорошо видны миофибриллы, разъединенные саркоплазмой
Мороженая	Ткань на срезе неоднородная (рис. 4, б): ближе к поверхности образца мышечные волокна немного сжались; внутри мышечных волокон имеются разрывы, вызванные кристаллизацией воды. В ненарушенных местах мышечного волокна миофибриллы немного приблизились одна к другой. Сарколемма и септы не изменились. Соединительная ткань нарушена незначительно и несколько увеличилась в размере. В глубоких слоях образца изменения более значительные, чем у поверхности
Высушенная без предварительного замораживания	Ткань на срезе неоднородная (рис. 5). Порядок расположения мышечных волокон нарушен, и волокна деформировались; у поверхности образца мышечные волокна сильно сжаты и имеют сплющенную форму; миофибриллы и саркоплазма слились в сплошную массу; свободных полостей внутри мышечного волокна нет; соединительная ткань сжалась. В глубоких слоях образца мышечные волокна раздвинулись; рыхлая соединительная ткань разрушена
Высушенная с предварительным замораживанием	Ткань на срезе неоднородная (рис. 6). Образец имеет вид сетки из мышечных волокон с пустотами внутри (полости). Сарколемма, периферическая часть волокон и септы сохранились. Рыхлая соединительная ткань нарушена значительно. В глубоких слоях образования разрушения более значительные, чем у поверхности
Сравнивая архитектуру <sup>1</sup> свежей и сушеной мышечной ткани, можно отметить весьма значительные гистологические изменения ткани в результате сушки, особенно в том случае, когда рыбу высушивают без предварительного замораживания. При замораживании рыбы, являющемся первым этапом процесса сушки методом сублимации, наибольшие изменения происходят в мышечных волокнах (саркоплазме и миофибриллах), причем в результате кристаллизации воды в них образуются пустоты; в эндомизии изменения, по-видимому, незначительны. Полости образуются в различных участках мышечных волокон и в этом отношении не наблюдается какой-либо закономерности. Мышечные волокна немного сжимаются, а размеры рыхлой соединительной ткани несколько увеличиваются.	

<sup>1</sup> Архитектурой мышечной ткани мы называем конфигурацию ее отдельных составных частей и их взаимное расположение.

При замерзании воды, вызывающем расширения отдельных участков молекулярной и мицеллярной сетки, мышечная ткань фиксируется в напряженном состоянии. Однако структурные сетки в замороженной ткани не теряют присущей им гибкости и разрушаются только в местах образования сравнительно больших кристаллов льда. При высыпивании замороженная ткань дополнительно разрушается. Структурные сетки, находившиеся в растянутом состоянии, рвутся в местах наиболее слабых связей. При этом более слабые структурные сетки саркоплазмы, миофибрill и эндомизия разрушаются в большей мере, чем структурные сетки септ и сарколеммы.

Предварительно не замороженные мышечные волокна значительно деформируются, но полостей внутри их, как правило, не образуется. Это объясняется тем, что при «самозамораживании» значительная часть воды из мышечного волокна диффундирует в рыхлую соединительную ткань. При этом в поверхностных слоях ткани мышечные волокна сливаются в одну сплошную массу, а в глубинных слоях, наоборот, раздвигаются на значительное расстояние друг от друга.

В процессе дегазации, самозамораживания и сушки нарушается порядок расположения мышечных волокон. В чрезмерно растянутых участках мышечной ткани образуются большие пустоты в результате расширения и разрушения эндомизия, а в участках, где произошло сжатие ткани, эндомизий как бы спрессовывается.

При сушке с предварительным замораживанием характер изменений в мышечной ткани примерно такой же, как и при замораживании ткани, но только разрушения, особенно в мышечных волокнах, более значительные. В этом случае внутри мышечного волокна большей частью образуется одна большая полость.

Несмотря на некоторую условность метода гистологических срезов, мы получили достаточно отчетливую картину изменений, происходящих в мышечной ткани рыбы при замораживании и сушке. Необходимо признать, что по архитектуре сушеная мышечная ткань не соответствует свежей, так как при сушке методом сублимации даже с предварительным замораживанием ткань значительно разрушается. При сушке без предварительного замораживания мышечная ткань разрушается настолько сильно, что такой режим сушки не представляется возможным рекомендовать для использования на практике.

### СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Изменения структурно-механических свойств рыбы в результате сушки методом сублимации изучали на образцах мышечной ткани мороженой трески, свежей щуки, сома и карпа по разработанной нами ранее методике [2, 3]. Рыбу сушили с предварительным замораживанием и без него.

Образцы сушеной мышечной ткани дегазировали при остаточном давлении 0,1 мм рт. ст. в течение 1,5 часа; после вакуумирования со суд, в котором находилась рыба, заполняли водой и замачивали рыбу в течение 12 час.

Замоченный образец рыбы делили на две части: одну использовали для определения общей и свободной воды<sup>1</sup>, а другую — для изучения структурно-механических свойств ткани на приборе стержневого типа и приборе Николаева. Величина деформирующей силы составляла 75 г, а деформирующего напряжения — 45 г/см<sup>2</sup>. Результаты испытаний приведены в табл. 6\*.

<sup>1</sup> Свободной (структурно-свободной) мы называем воду, которая отжимается из рыбы при давлении 40 кг/см<sup>2</sup>.

\* В проведении опытов принимали участие З. С. Мелкова и К. В. Мартемьянова.

Таблица 6

Исследуемый объект	Эластиче- ская проч- ность в г/см <sup>2</sup>	Эласти- чность в %	Пластиче- ская проч- ность в г/см <sup>2</sup>	Содержание воды в % на сырое вещество	
				свободной	общей

## Без предварительного замораживания

Щука					
свежая . . . . .	341,5	50,0	177,5	8,9	81,17
высушеннaya и замоченная . .	8228,0	72,6	1151,0	24,1	80,01
Сом					
свежий . . . . .	129,1	57,9	101,5	10,1	80,20
высушеннный и замоченный . .	638,0	65,9	357,7	19,0	79,87

## С предварительным замораживанием

Щука					
свежая . . . . .	341,5	53,8	177,5	6,0	81,0
высушеннaya и замоченная . .	2067,0	70,0	834,4	22,3	81,6
Сом					
свежий . . . . .	79,5	51,5	63,4	11,3	81,2
высушеннный и замоченный . .	129,0	62,0	157,0	15,4	80,0

Как видно из табл. 6, при сушке наблюдаются изменения противоположного характера, особенно заметные, если рыбу предварительно не замораживали. С одной стороны, структура мышечной ткани становится более прочной, что выражается в увеличении ее пластической прочности (у щуки в 7 раз, а у сома в 3,5 раза), а с другой стороны, происходит значительное разрушение ее структуры, приводящее к увеличению содержания в ткани свободной воды (у щуки в 2,7 раза, у сома в 1,9 раза).

Эластическая прочность, как и пластическая, после сушки сильно возрастает. Большая разница наблюдается в величине показателей, характеризующих структурно-механические свойства мышечной ткани щуки и сома. Эта разница вполне закономерна, так как мышечная ткань этих рыб имеет различное строение: у щуки слабее, чем у сома, развита рыхлая соединительная ткань и в большей степени развита жесткая соединительная ткань (септы, сарколемма).

Более значительное изменение пластической и эластической прочности мышечной ткани при сушке без предварительного замораживания объясняется образованием корочки подсыхания, которая даже после замачивания оказывается достаточно прочной.

По структурно-механическим свойствам к свежей мышечной ткани в большей мере приближаются образцы, высушенные с предварительным замораживанием. Изменением структурно-механических свойств рыбы при сушке объясняется ощущение жесткости в сушеной рыбе при употреблении ее в пищу в вареном или жареном виде.

Кривые деформации, полученные для образцов свежей и сушеной мышечной ткани, замоченной в воде (рис. 7), подтверждают данные табл. 7.

Особенно большое различие наблюдается на участках кривых, характеризующих упругую и эластическую деформацию. У свежей ткани эластическая деформация развивается в значительно меньшем ин-

тервале времени и составляет гораздо меньшую величину, чем у высушенной и замоченной ткани.

Сравнительно небольшая упругая деформация и, наоборот, большая эластическая деформация у сушеной рыбы позволяют считать, что в результате сушки в структурной сетке мышечной ткани происходят не только физические, но и химические изменения.

На характер деформации высушенной и замоченной мышечной ткани рыбы большое влияние оказывают разрушения, происходящие при сушке в мышечном волокне и эндомизии. В этом отношении очень характерна кривая деформации мышечной ткани сома, высушенной без предварительного замораживания при температуре 70° (см. рис. 7).

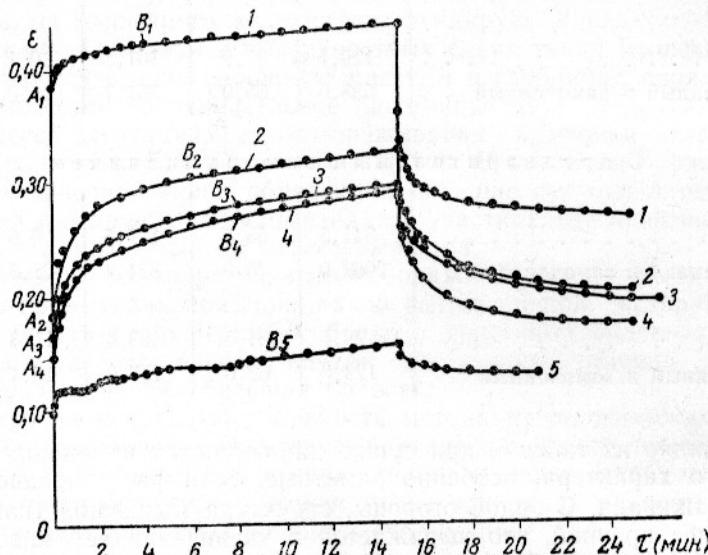


Рис. 7. Кривые деформации образцов мышечной ткани рыбы:  
1—свежая щука; 2—щука, высушенная с предварительным замораживанием; 3—щука, высушенная без предварительного замораживания и загруженная в холодный аппарат; 4—щука, высушенная без предварительного замораживания и загруженная в аппарат, нагретый до 50°; 5—сом, высушенный без предварительного замораживания при температуре 70°;  $\epsilon$ —деформация;  $A$ —мгновенная деформация;  $B$ —эластическая деформация.

Сжатие образца происходило не по плавной кривой, а рывками (ступенчатое сжатие). Каждая ступень представляет собой по существу сочетание эластической и пластической деформации. Под действием деформирующей силы корочка на поверхности образца непрерывно разрушается по закону ломаной кривой, и только начиная с точки  $B$  (см. рис. 7) разрушение идет по закону прямой. Остаточная деформация у этого образца оказалась очень большой.

Таким образом, несмотря на значительные разрушения, мышечная ткань рыбы после сушки все же становится более прочной. Это происходит, по-видимому, под влиянием изменения специфической внутренней структуры белков и возникновения новых прочных связей между белковыми молекулами. Образуется новая, менее гибкая структура, которая не нарушается при замачивании высушенной рыбы в воде. Структурная сетка в неразрушенной части сухой мышечной ткани значительно более прочная, чем у свежей рыбы.

Сушеная и затем замоченная мышечная ткань не представляет собой единого комплекса золь—гель, который свойствен свежей ткани; она напоминает в известной мере жесткую морскую губку, поры которой заполнены белково-солевым раствором.

## ПИЩЕВАЯ ЦЕННОСТЬ СУШЕНОЙ РЫБЫ

Для характеристики ценности рыбы, высушенной методом сублимации, мы учитывали химический состав и калорийность продукта, его усвояемость (переваримость), возможность использования для приготовления различных кулинарных блюд и их органолептические свойства.

Сушеная мышечная ткань рыбы благодаря высокому содержанию белка (в среднем около 85 %) представляет собой весьма ценный белковый концентрат. Наши исследования пищевых качеств сушеной трески, щуки и сома, проведенные ранее [4] при участии Института питания Академии медицинских наук и лаборатории биостандартизации Всесоюзного научно-исследовательского витаминного института, показали, что по усвояемости сушеная рыба не уступает свежей и может подвергаться (после замачивания в воде) самой разнообразной кулинарной обработке. Однако блюда, приготовленные из сушеной рыбы, хотя и получили в общем высокую оценку, были признаны все же уступающими по качеству соответствующим блюдам из свежей рыбы.

Внешний вид и запах блюд из свежей и сушеной рыбы заметно не различались, но консистенция и вкус сушеной рыбы как в вареном, так и в жареном виде были хуже. Свежая рыба после варки и жарения имела нежную, сочную консистенцию, а сушеная — более жесткую, суховатую и вместе с тем водянистую консистенцию. При употреблении сушеного мяса в пищу возникали примерно такие же ощущения жесткости, плотности и сухости продукта, как при употреблении соответствующих блюд из медленно замороженной рыбы. По внешнему виду и запаху замоченное сушеное и дефростированное мороженое рыбное филе очень трудно отличить, а при надавливании на филе пальцами, из него в обоих случаях выделяется жидкость.

Различия в ощущениях консистенции и вкуса сушеной и свежей рыбы после кулинарной обработки полностью согласуются с нашими представлениями о коллоидно-химических свойствах свежей и сушеной мышечной ткани.

Мышечная ткань свежей рыбы представляет собой единую сложную коллоидную систему золь — гель. При умеренной тепловой обработке ее происходит, по-видимому, «мягкая» денатурация белков, причем часть воды отделяется от коллоидной системы в окружающую среду (испаряется при жарении или переходит в воду при варке). Основная масса воды остается в мышечной ткани; коллаген в соединительно-тканых образованиях переходит в глютин, вследствие чего мышечная ткань становится менее прочной и жесткой и слегка клейкой. В результате таких изменений мясо свежей рыбы в вареном и жареном виде приобретает нежную и сочную консистенцию.

Совершенно иное положение наблюдается при кулинарной обработке мышечной ткани сушеной рыбы, коллоидная система которой в значительной мере разрушена.

Частичная денатурация белков, разрушение структуры мышечных волокон и повышение прочности соединительно-тканых образований (мицеллярного остова)<sup>1</sup> в мышечной ткани при сушке приводят к уменьшению ее иммобилизационной способности по отношению к воде (гидрофильтрости), в результате чего при замачивании сушеной рыбы первоначальное (свойственное свежей рыбе) содержание воды в ней не восстанавливается.

При кулинарной обработке сушеной рыбы (замачивание в воде и последующая тепловая обработка) из нее извлекается более 60 % экс-

<sup>1</sup> Буланкин [1] считает, что при тепловой обработке мицеллярные белки уплотняются. Поэтому надо полагать, что при сушке и кулинарной обработке рыбы происходят аналогичные изменения белков мицеллярного остова мышечной ткани.

трактивных азотистых веществ, а также происходит полная денатурация солерасторимых белков, сопровождающаяся потерей рыбой значительного количества воды.

В результате всего этого мясо сушеної рыбы в вареном и жареном виде имеет слегка жесткую суховатую консистенцию, лишенную в значительной мере ощущения клейкости и характерного рыбного привкуса, присущего мясу свежей рыбы.

Ощущение водянистости консистенции вареной рыбы вызывает свободная вода, оставшаяся в промежутках молекулярного и мицеллярного остатков мышечной ткани.

### ВЫВОДЫ

1. При сушке рыбы методом сублимации под вакуумом происходит денатурация мышечной ткани, выражаясь в значительном разрушении ее структуры и архитектуры, уменьшении иммобилизационной способности по отношению к воде, упрочнении соединительной ткани и значительном уменьшении растворимости белков, главным образом солерасторимой фракции.

2. Сухая мышечная ткань рыбы характеризуется небольшой истинной и кажущейся плотностью и хорошими адсорбционными способностями по отношению к воде.

3. Цвет, форма, запах и усвояемость рыбы при сушке сохраняются, но консистенция в значительной мере изменяется, что объясняется денатурацией белков и разрушением структуры мышечной ткани во время сушки. Наибольшее нарушение структуры наблюдается в мышечных волокнах (в саркоплазме и миофибриллах). Структура сарколеммы и септ при сушке, по-видимому, не разрушается, но происходит их упрочнение. В результате сушки мышечная ткань рыбы из тела с коагуляционно-кристаллизационной структурой превращается в тело с кристаллизационно-коагуляционной структурой. В вареном или жареном виде рыба, высушенная методом сублимации, имеет жесткую, недостаточно сочную консистенцию и по своим вкусовым качествам соответствует медленно замороженной рыбе.

### ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Буланкин И. И., О природе денатурации глобулярных белков, Труды Совещания по проблеме белка, состоявшегося 4—7 июня 1954 г., Киев, 1955.
2. Воскресенский Н. А., Структурно-механические свойства мышечной ткани леща, «Рыбное хозяйство», 1955, № 5.
3. Воскресенский Н. А., О некоторых особенностях процесса замораживания рыбы, «Рыбное хозяйство», 1956, № 3.
4. Воскресенский Н. А., Макарова Т. И., Мартемьянова К. В., Влияние различных способов сушки на сохранение нативных свойств мяса рыбы, Труды ВНИРО, т. XXIX, Пищепромиздат, 1954.
5. Дубинин М. М., Физико-химические основы сорбционной техники, Гос. химико-техн. изд-во, 1932.
6. Дубинин М. М., Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел, Труды Совещания 25—29 июня 1951 г., АН СССР, 1953.
7. Киселев А. В., Адсорбционные методы исследования удельной поверхности и структуры адсорбентов и катализаторов, Труды Всесоюзной конференции по катализу, 6, АН СССР, 1949.
8. Лыков А. В., Теория сушки, Пищепромиздат, 1950.
9. Лыков А. В., Тепло- и массообмен в процессах сушки, Госэнергоиздат, 1956.
10. Лыков А. В., Грязнов А. Н., Молекулярная сушка, Пищепромиздат, 1956.
11. Михайлов А. Н., Проблема белка в химии кожевенного производства, Белки в промышленности и сельском хозяйстве, Конференция по белку, АН СССР, 1952.
12. Тагер А. А., Растворы высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, 1951.
13. Dehydrated Fish and Meats, Food, January, 1956.
14. Food for men and beasts Chemists, Biologists and Engineers in conference at Aberdeen, Food manufacture, November, 1954.
15. Furgal H. P., Progress in Meat Dehydration, Food Engineering 9, 1954.
16. Gane R., Freeze-Drying of Foodstuffs, Freezing and Drying, Report of symposium held in June, London, 1951.
17. Nord M., Principles of Freeze-Drying, Food manufacture, November, 1952,