

КИСЛОТНЫЕ ГИДРОЛИЗАТЫ ИЗ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ ДВУХСТВОРЧАТЫХ МОЛЛЮСКОВ ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО РЕГИОНА

Исследована возможность получения кислотных гидролизатов из мантии двухстворчатых моллюсков Дальневосточного региона *Anadara broutoni* и *Spisula sachalinensis* при использовании в качестве гидролизующего агента пищевой лимонной кислоты. Определены оптимальные параметры проведения процесса - концентрация кислоты 12 %, время проведения - 20 часов. На основании математического планирования двухфакторного эксперимента предложены уравнения регрессии, адекватно описывающие зависимость содержания сухих веществ и общего азота от концентрации кислоты и времени процесса. Определено содержание свободных аминокислот в полученных гидролизатах.

Двустворчатые моллюски, свободные аминокислоты, кислотный гидролиз.

В настоящее время в рыбной промышленности наблюдается активный поиск новых объектов промысла, которые еще совсем недавно считались неперспективными. Снижение добычи рыбы приводит к тому, что и потребители, и производители все более настойчиво обращают свой взгляд на нерыбных гидробионтов, что объясняется особенностями их гастрономических свойств, а также своеобразием химического состава. В группе нерыбных гидробионтов особенно выделяются двустворчатые моллюски, в потреблении которых отчетливо наблюдается тенденция считать их деликатесной продукцией. В настоящее время добыча двустворчатых моллюсков существенно возрастает из года в год. Исследования химического состава двустворчатых моллюсков показывают целесообразность их употребления в пищу как продуктов с высокой пищевой и биологической ценностью.

Известно, что мышечная ткань двустворчатых моллюсков имеет состав аминокислот, обеспечивающий ей высокую белковую полноценность. Кроме того, двустворчатые моллюски содержат значительное содержание свободных аминокислот, играющих определенные функции в организме человека [1]. Некоторые из аминокислот, содержащихся в двустворчатых моллюсках, являются неизменными участниками белкового обмена в организме человека, оказывают значительное стимулирующее действие и необходимы в качестве питательных добавок на определенных стадиях развития [2]. Кроме аминокислот, характерных для тканей высших животных, у моллюсков обнаружено значительное количество аминокислот необычного строения. К ним относятся саркозин, фосфосерин, гидроксизин, триметилгистидин, α -аминобензойная кислота, цитруллин, орнитин и некоторые другие. Аминокислоты и пептиды имеют большое значение для антиоксидантной защиты клеток [1].

Из свободных аминокислот моллюсков особый интерес представляет таурин, которые не входит в состав белков, а образуется в процессе метаболизма метионина. Он участвует в обмене холестерина, способствует детоксикационной функции печени, регуляции кровяного давления и улучшению светочувствительности сетчатки глаза [3]. Таурин обладает ней-

ротропной активностью, кардиопротекторным Действием, оказывает тонизирующее действие на сердечную мышцу и поэтому может быть использован для лечения хронической сердечной недостаточности [4]. Также установлено, что таурин способствует улучшению памяти и умственной работоспособности, повышению концентрации внимания, положительно влияет на высшие корковые функции головного мозга [5]. Таким образом, беспозвоночные, и в частности моллюски, являются перспективными источниками биологически активных веществ, что необходимо использовать в целях включения их в пищевой рацион человека в различных видах - кулинарной продукции, пищевых и биологически активных добавок в составе традиционных продуктов.

Особенности химического состава анадары позволяют говорить о перспективности использования отходов ее переработки и дальнейшем их применении в пищевых продуктах.

Известным способом модификации нативного сырья с целью получения препаратов с высоким содержанием свободных аминокислот является гидролиз, как кислотный, так и ферментативный или щелочной. У каждого вида гидролиза есть свои преимущества и недостатки. Щелочной гидролиз применяют редко из-за рацемизации и разрушения аминокислот и пептидов в щелочных растворах при высоких значениях pH [6]. При кислотном гидролизе в основном используют концентрированные серную и соляную кислоты. При кислотном гидролизе получаемые гидролизаты содержат только свободные аминокислоты.

Гидролизаты, получаемые с помощью ферментативного гидролиза, представляют собой многокомпонентные смеси, содержащие олигопептиды различных размеров, смеси пептидов со свободными аминокислотами. Таким образом, выбор способа гидролиза зависит от того, гидролизат какого химического состава мы хотим получить.

Целью исследования было получение кислотных гидролизатов из мягких тканей двустворчатых моллюсков Дальневосточного региона с использованием в качестве гидролизующего агента пищевой лимонной кислоты. Выбор данной кислоты обусловлен ее безопасностью, возможностью соз-

дания необходимого для гидролиза рН (рН=2), возможностью использования гидролизата в пищевых продуктах (например, в майонезах и соусах) без нейтрализации, а также получение после нейтрализации КОН, Са(ОН)2 и Mg(ОН)2 в гидролизате цитратов калия, кальция и магния, которые являются разрешенными пищевыми добавками, играющими роль стабилизаторов и регуляторов кислотности.

В качестве объекта исследования использованы двустворчатые моллюски Дальневосточного региона анадара брутона (*Anadara broutoni*) и спизула сахалинская (*Spisula sachalinensis*), промысел которых увеличивается с каждым годом. Мягкие ткани анадары и спизулы представлены большим двигательным мускулом (так называемая нога), мускулом-замыкателем, мантией и внутренностями, к которым относятся печень, жабры и гонады. Мягкие ткани составляют 35,6 % для анадары и 39,5 % массы всего моллюска для спизулы. Массовая доля съедобных частей составляет для спизулы 20,3 % и 23,7 % для анадары.

В зависимости от размера и массы моллюска массовое соотношение мягких тканей меняется, но общие закономерности сохраняются: самый большой орган - двигательный мускул (25-37 % для анадары и 56,3 % для спизулы от массы мягких тканей), затем следует мантия (15,7-18,4 % для анадары и 12,5 % для спизулы от массы мягких тканей) и мускул-замыкатель (12,7-13,2 % для анадары и 8,9 % для спизулы от массы мягких тканей) [7, 8].

В пищу может использоваться большинство мягких тканей двустворчатых моллюсков - двигательный мускул (так называемая нога), мускул-замыкатель и мантия, но на практике используется только нога, а все остальное не находит пищевого применения, то есть от 45 до 60 % съедобных частей моллюсков отправляется в отходы, хотя их применение очень перспективно.

Мягкие ткани двустворчатых моллюсков анадары и спизулы отличаются друг от друга по химическому составу как внутри моллюска, так и между моллюсками. У анадары самой обводненной является мантия - содержание воды 86,8 %, минимальное содержание воды в аддукторе - 72,7 %. Самое высокое содержание белка соответственно в аддукторе - 22,5 %, в мантии - 8,3 %. Нога занимает промежуточное положение между ними - воды 79,1 %, белка - 16,9 %. Данные химического состава говорят о существенном содержании углеводов - от 1,8 % в ноге до 2,4 % в аддукторе. У спизулы сохраняются такие же закономерности - мантия обводнена существенно значительнее ноги - 83,7 % против 76,5 % в двигательном мускуле. По некоторым данным [8], содержание белков, что в мантии, что в ноге практически одинаково - около 13 %. Однако нога спизулы имеет значительно большее содержание углеводов - 8,1 % - по сравнению с мантий, в которой углеводов всего 1,5 % [7, 8].

Содержание свободных аминокислот в анадаре составляет 818 мг/100 г сырой ткани. Среди них наибольшее количество таурина (405 мг/100 г) и цитрулина (82 мг/100 г). В составе свободных аминокислот анадары обнаружены ароматические, дикарбоновые,

серосодержащие, алифатические и нейтральные аминокислоты. В спизуле содержание свободных аминокислот немного ниже и составляет 689 мг/100 г сырой ткани. В процессе гидролиза исследовали зависимость накопления сухих веществ и общего азота в получаемых гидролизатах от концентрации кислоты и продолжительности процесса с целью выбора оптимальных параметров. Полученные в ходе экспериментов данные представлены в таблице 1.

Таблица 1

Динамика накопления сухих веществ и общего азота в зависимости от времени гидролиза и концентрации кислоты

Объект	Продолжительность гидролиза, час	Концентрация кислоты, %	Содержание сухих веществ, %	Содержание общего азота, %
Мантия анадары	8	10	9,53	0,84
	8	12	12,14	0,95
	8	15	13,97	0,93
	8	20	15,02	0,90
	12	10	11,26	0,88
	12	12	13,21	0,96
	12	15	14,98	0,92
	12	20	16,22	0,91
	16	10	12,45	0,97
	16	12	14,65	0,99
	16	15	16,12	0,98
	16	20	18,52	0,95
	20	10	13,48	1,01
	20	12	16,35	1,05
	20	15	17,85	1,06
	Мантия спизулы	8	10	8,69
8		12	11,05	0,87
8		15	12,56	0,89
8		20	13,95	0,91
12		10	10,14	0,81
12		12	12,78	0,88
12		15	13,79	0,91
12		20	14,83	0,90
16		10	11,21	0,85
16		12	13,74	0,92
16		15	15,03	0,93
16		20	16,32	0,96
20		10	11,96	0,99
20		12	15,63	1,03
20		15	16,18	1,04
20		20	17,82	1,02
24	10	12,68	0,97	
24	12	16,23	1,00	
24	15	17,52	0,95	
24	20	18,45	0,94	

С увеличением концентрации гидролизующей кислоты происходит накопление сухих веществ в гидролизатах мантии как спизулы, так и анадары, однако этого же нельзя сказать об изменении содержания общего азота. На содержание общего азота концентрация кислоты оказывает существенное влияние в пределах 10-12 % кислоты, дальнейшее повышение концентрации кислоты до 15-20 % практически не увеличивает его содержание, но существенно влияет на количество сухих веществ. На основании полученных закономерностей сделан вывод о целесообразности использования лимонной кислоты в качестве гидролизующего агента в концентрации 12 %. Полученные гидролизаты анадары и спизулы отличаются друг от друга по содержанию и сухих веществ, и общего азота, что объясняется различием химического состава нативного сырья.

Изучение закономерностей протекания процесса гидролиза во времени показало, что максимальное накопление в гидролизатах как сухих веществ, так и общего азота происходит при продолжительности гидролиза 20 ч., дальнейшее проведение процесса несущественно влияет на эти показатели. Эта закономерность определена для гидролизатов и спизулы, и анадары.

Математическое планирование двухфакторного эксперимента и статистическая обработка полученных экспериментальных данных позволила определить оптимальные параметры гидролиза мантии анадары и спизулы в виде уравнений регрессии, представленных в таблице 2. Приведенные уравнения описывают зависимость накопления сухих веществ и общего азота от концентрации гидролизующего агента (лимонной кислоты) и времени процесса.

Таблица 2

Уравнения регрессии, описывающие оптимальные параметры кислотного гидролиза мантии анадары и спизулы

Гидролизат	Уравнение регрессии
Мантия анадары	$Y_1=0,5487X_1+2,0243X_2-0,0097X_1^2+0,0037X_1X_2-0,0512X_2^2-9,3865$
	$Z_1=0,0311X_1+0,0378X_2-0,0007X_1^2-0,0002X_1X_2-0,0011X_2^2+0,4117$
Мантия спизулы	$Y_2=0,3769X_1+2,4703X_2-0,0039X_1^2+0,003X_1X_2-0,0673X_2^2-12,144$
	$Z_2=0,0318X_1+0,065X_2-0,0003X_1^2-0,0009X_1X_2-0,0015X_2^2+0,1047$

Примечание. Y_1 (%) - содержание сухих веществ в гидролизате анадары; Y_2 (%) - содержание сухих веществ в гидролизате спизулы; Z_1 (%) - содержание общего азота в гидролизате анадары; Z_2 (%) - содержание общего азота в гидроли-

зате спизулы; X_1 (час) - продолжительность гидролиза; X_2 (%) - концентрация кислоты.

Так как целью исследования было получение гидролизатов с высоким содержанием свободных аминокислот, было определено их содержание в полученных гидролизатах. Проведенный анализ показал, что в гидролизатах как мантии анадары, так и мантии спизулы в значительных количествах присутствуют свободные аминокислоты, в том числе и таурин, что должно обеспечивать им биологическую активность. Полученные данные представлены в таблице 3.

Таблица 3

Содержание свободных аминокислот в гидролизатах

Аминокислоты	Содержание, % от общей массы свободных аминокислот	
	гидролизат анадары	гидролизат спизулы
Таурин	2,98	2,45
Пролин	4,59	4,96
Гистидин	1,14	1,02
Серосодержащие	4,81	5,63
Основные	11,35	12,95
Алифатические	19,96	20,52
Дикарбоновые	8,53	10,23
Ароматические	9,12	8,56
Нейтральные	7,62	8,21
Сумма	70,1	74,53

Таким образом, проведенные исследования и полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

1. Мягкие ткани двустворчатых моллюсков Дальневосточного региона *Anadara broutoni* и *Spisula sachalinensis* являются источниками биологически активных веществ морского генеза, в частности свободных аминокислот, способом извлечения которых может быть кислотный гидролиз, проводимый пищевой лимонной кислотой.

2. Содержание сухих веществ и общего азота зависит от продолжительности процесса и концентрации кислоты, и эта зависимость может быть описана математически с помощью уравнений регрессии.

3. Оптимальными параметрами гидролиза, установленными по накоплению сухих веществ и общего азота в гидролизатах, являются концентрация лимонной кислоты 12 %, продолжительность гидролиза 20 часов.

Список литературы

1. Аюшин, Н.Б. Азотистые экстрактивные вещества в тканях дальневосточных моллюсков / Н.Б. Аюшин, И.П. Петрова, Л.М. Эпштейн // Изв. ТИНРО. - 1999. - Т. 125. - С. 52-56.
2. Просер, Л., Браун, Ф. Сравнительная физиология животных. - М.: Мир, 1967. - 751 с.
3. Машковский, М.Д. Лекарственные средства. - М.: Медицина, 1993. - Т. 2. - 590 с.
4. Торкунов, П.А. Кардиопротекторное действие таурина / А.П. Торкунов, Н.С. Сапронов // Экспериментальная и клиническая фармакология. - 1997. - Т. 60. - № 5. - С. 72-77.

5. Оруджев, Я.С. Применение медиаторных аминокислот (таурин) во внебольничной геронтологической практике / Я.С. Оруджев, В.В. Ростовщиков // Социальная и клиническая психиатрия. - 1998. - № 3. - С. 78-81.
6. Якубке, Х.Д. Аминокислоты. Пептиды. Белки. - М.: Мир, 1985. - 312 с.
7. Гришин, А.С. Фракционный состав белков мышечной ткани анадары и его изменения при термообработке / А.С. Гришин, Т.А. Давлетшина, С.В. Леваньков, Л.В. Шульгина // Известия ТИНРО. - 2004. - Т. 138. - С. 368-380.
8. Гришин, А.С. Технология нового вида консервов «Спизула натуральная» / А.С. Гришин, Т.А. Давлетшина // Рыбная промышленность. - 2004. - № 1. - С. 20-21.

ФГОУ ВПО «Дальневосточный государственный
технический рыбохозяйственный университет»,
692924, Россия, Приморский край,
г. Находка, ул. Юбилейная, 27

SUMMARY

O.V. Tabakaeva

Acid hydrolysats from waste of processing of folding molluscs of Far East region

The opportunity of reception acid hydrolysats from a tissue of folding molluscs of Far East region *Anadara broutoni* and *Spisula sachalinensis*. Is investigated at use as the hydrolizing agent of a food citric acid. Optimum parameters of carrying out of process are certain concentration of an acid 12%, time of carrying out 20 hours. On the basis of mathematical planning two-factorial experiment the equations of regress adequately describing dependence of the maintenance of dry substances and the general nitrogen from concentration of an acid and time of process are offered. The maintenance of free amino acids in received hydrolysats is certain.

Folding molluscs, free amino acids, acid hydrolysis.

