

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ХРОМАТО МАСС- СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ ОЦЕНКИ БЕЗОПАСНОСТИ РЫБЫ И РЫБНЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ

Наумова А.В., Утсаль В.А, Яккола А.Н, Островидова Е.В.

Научный руководитель: Ишевский А.Л.

Одна из наиболее актуальных проблем продовольственного рынка – обеспечение качества, безопасности и повышения сроков хранения пищевых продуктов. Основная причина окончания сроков хранения продовольственных товаров – это процессы, которые приводят к ухудшению качества и утрате безопасности, происходящие непосредственно в самом товаре. В процессе холодильного хранения в мороженой рыбе протекают биохимические процессы, которые приводят к окислению жира и гидролизу белков.

Для мороженой рыбы с высоким содержанием жира наиболее характерны изменения в результате окислительных процессов в жире, а для тощей рыбы - денатурационные изменения в белковой системе сырья. Степень этих изменений в значительной степени зависит от химического состава, свойств мороженой рыбы, температуры и сроков холодильного хранения. Окисление жира в рыбе происходит даже при очень низких температурах, даже ниже -30С. Одновременно с органолептическими изменениями в рыбе накапливаются продукты окисления жира. Продукты окисления жиров придают рыбе неприятный запах и прогорклый вкус. В результате окисления высших жирных кислот образуются разнообразные промежуточные продукты — карбоксильные соединения, например оксикислоты и соединения содержащие кислород, первоначальными продуктами окисления – перекисные соединения. Процессы окисления осуществляется за счёт молекулярного кислорода. Глубина и скорость зависит от многих факторов, прежде всего от ненасыщенности жирных кислот. Присутствие в жирах и маслах свободных жирных кислот, особенно ненасыщенных, -моно и диглицеридов катализирует процесс окисления. Механизм окисления носит гомолитический характер. Жиры и жирные кислоты подвержены изменениям под влиянием микроорганизмов, а именно аэробных и анаэробных бактерий и грибов. На первой стадии расщепления жира происходит гидролиз, который осуществляется за счёт фермента липазы. Порча жиров охлажденных и замороженных продуктов, происходит в большей степени при участии психрофилов [1].

Следует учитывать, что многие жирорасщепляющие микроорганизмы являются психрофилами, поэтому способны развиваться при хранении пищевых продуктов при минусовых температур. Сроки хранения мороженой рыбы зависят от ее вида и химического состава, исходного состояния, вида разделки, способа и режимов замораживания рода упаковки, температуры хранения и других факторов [1].

Материалы и методы

В настоящей работе проведен сравнительный анализ методов исследования окислительной порчи на примере расчета перекисного числа и метода хромато-масс спектрометрии. Исследования метаболитов идентификаторов порчи рыбы и рыбных полуфабрикатов. Исследование проведено на двух видах рыб хек мороженный без головы ТУ 9261-002-51561792-2005 и сельдь с головой мороженая ТУ 10.20.13-002-51561792-2018. В качестве модели исследования был выбран фарш. Исследование было проведено методом масс-спектрометрии. Однородную массу, не более 1 г, шпателем переносили в чистый флакон, предварительно взвесив флакон без содержимого. Добавляем 2 мл ацетанитрила. Затем содержимое флакона перемешиваем на Vortexe, переносим жидкую фазу в чистый флакон. Экстракцию повторяем дважды, экстракты объединяем. Далее объединенный экстракт сушим безводным сульфатом натрия, переносим в чистую виалу, после чего полностью удаляем ацетанитрил под тягой.

Затем добавляем тридецилтерометиловый эфир тридекановой кислоты в количестве 10 мкл $C = 2$ мг/мл, сушим нагреваем при температуре 30С в течении 20 секунд, добавляем 50 мкл селилирующего агента N,O-бистриметилселил-трифторацетамид (BSTFA), нагреваем 2 минуты при 50 С, после охлаждения разбавляем 100 мкл хлористого метилена. Вводили пробу в количестве 1 мкл [2,3]. Эксперимент проводился ежедневно в течении 9 дней.

Исследование по определению перекисного числа проводится по ГОСТ ISO 3960-2020 раздел 3.9 [4]. Перед использованием колбу Эрленмейера промывают раствором ледяной уксусной кислоты изооктана, чтобы гарантировать, что в колбе не содержится каких-либо окислителей или восстановителей. Растворяют пробу для испытания в 50 см³ раствора ледяной уксусной кислоты/изооктана при осторожном перемешивании круговыми движениями. В случае жиров с высокими точками плавления (твердые и животные жиры) осторожно добавляют к расплавленному жиру 20 см³ изооктана при осторожном перемешивании круговыми движениями и затем сразу же добавляют 30 см³ ледяной уксусной кислоты. Кроме того, при необходимости слабо нагревают пробу для испытания. Добавляют 0,5 см³ насыщенного раствора йодида калия в колбу Эрленмейера, закрывают и перемешивают на магнитной мешалке, не допуская сильного завихрения, или вручную без аэрации в течение точно 60 с (используют таймер с точностью до ± 1 с). Открывают колбу, немедленно добавляют 100 см³ деминерализованной воды, промывают притертую стеклянную пробку и перемешивают круговыми движениями. Сразу же титруют выделяемый йод 0,01 н. стандартным раствором тиосульфата натрия до окраски раствора от желто-оранжевой до бледно-желтой, а после добавления 0,5 см³ раствора крахмала— от фиолетовой до бесцветной. Заканчивают титрование, как только раствор остается бесцветным в течение 30 с. При параллельном контрольном испытании должно расходоваться не более 0,1 см³ 0,01 н. раствора тиосульфата. Если это значение при контрольном испытании выше, то заменяют насыщенный раствор йодида калия, так как он может быть непригодным.

Выводы:

В настоящее время активно ведется поиск новых методов продления сроков хранения рыбы и рыбных полуфабрикатов. Для того чтобы подобрать правильную упаковку нужно точно установить временные рамки и метаболиты, которые определяют сроки и соответственно сам вид порчи продукта. В настоящей статье рассматривается исследование сроков хранения рыбы рыбных полуфабрикатов методом микробной хромато-масспектрометрии. Анализ показал, что динамика порчи рыбных образцов одинакова. Найден ряд соединений, который образуется при порче рыбы и предположительно являются маркерами процесса.

Список использованных источников:

1. Du W.-X., Huang T., Kim J., Marshall M.R., Wei C. Chemical, microbiological, and aromascan evaluation of mahi-mahi fillets under various storage conditions // J. Agric. Food Chem. 2001. V. 49. P. 527–534.
2. Sanceda N.G., Suzuki E., Ohashi M., Kurata T. Histamine behavior during the fermentation process in the manufacture of fish sauce // J. Agric. Food Chem. 1999. V. 47. P.3596–3600.
3. ГОСТ Р 8.795-2012 Методики идентификации химических веществ методом хромато-масспектрометрии.
4. ГОСТ ISO 3960-2020. Жиры и масла животные и растительные. Определение перекисного числа. Йодометрическое (визуальное)определение по конечной точке.