

DOI 10.25741 / 2413-287X-2022-02-3-166

УДК 636.085.54:597.2 / 5.

ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗ КАЧЕСТВА ПРОТЕИНА РЫБНОЙ МУКИ

М. ПРАДЕД, заведующая лабораторией отдела контроля качества, ЗАО «Международный центр медицинской пиявки»
С. БЕКЕТОВ, д-р биол. наук, ИОГен РАН, МГАВМиБ-МВА им. К.И. Скрябина
E-mail: svbeketov@gmail.com

В статье рассмотрены вопросы использования рыбной муки в аквакультуре в сравнении с животноводством и птицеводством. Приведено описание способа экспресс-анализа рыбной муки на содержание в ней аммиака и аммиачных солей (цветная реакция). Предложена методика по выявлению в составе рыбной муки синтетических аминокислот и кормовых гидролизатов животного и растительного происхождения.

Ключевые слова: *рыбная мука, аквакультура, протеин, аммиак, амино-аммиачный азот, гидролизаты.*

За последние почти три десятилетия существенно увеличился суммарный объем вылова промысловой рыбы и производства рыбной продукции аквакультуры, достигнув в 2018 г. рекордного уровня в 178,5 млн т, в том числе 94,4 млн т рыбы обеспечило промышленное рыболовство и 82,1 млн т собственно рыборазведение. При этом за 28 лет, начиная с 1990 г., основной рост производства приходится на аквакультуру (+527%), в то время как рыбный промысел оставался относительно стабильным — прирост 14%. За этот же период времени увеличение потребления рыбы населением в мире возросло на 122%, или на 156,4 млн т в 2018 г., остальная рыба пошла на непищевое использование — преимущественно на переработку в рыбную муку (The State of World Fisheries and Aquaculture. Sustainability in action, 2020). Следует отметить, что в последние десятилетия эта цифра существенно не менялась, оставаясь на уровне 20 млн т рыбы, тем не менее наблюдается тенденция к увеличению использования рыбной муки в аквакультуре за счет снижения ее применения в животноводстве и птицеводстве (Balios, 2003) (табл. 1). При этом с учетом потребностей рыбоводства прогнозируют, что доля высококачественной рыбной муки в ее общем объеме может увеличиться до 50% (цит. по Miller, Pike, 1988).

Как известно, рыбная мука является ценным источником высококачественного протеина, содержание которого составляет от 60 до 72%. Белок характеризуется высоким уровнем метионина, цистина, лизина, треонина и триптофана и по аминокислотному составу приближается к белку куриного яйца. Рыбная мука содержит таурин; минераль-

In article the use of fishmeal in aquaculture in comparison with animal husbandry and poultry farming are discussed. The method of express analysis of fishmeal for the content of ammonia and ammonia salts in them (color reaction) is described. A method for identifying synthetic amino acids and feed hydrolysates of animal and vegetable origin in the composition of fish meal is proposed.

Keywords: *fish meal, aquaculture, protein, ammonia, amino-ammonia nitrogen, hydrolysates.*

ные соединения, включая фосфор; витамины, в том числе холин; в ней отсутствуют антипитательные вещества. Качество рыбной муки обусловлено видовым составом, происхождением и состоянием исходного сырья (морские и пресноводные рыбы, холодолюбивые и рыбы умеренных вод, цельная рыба и филе и т.д.). Все эти факторы в совокупности определяют содержание общего жира и жирных кислот в рыбной муке, особенно наличие длинноцепочечных полиненасыщенных жирных кислот семейства ω -3 (Roubach, 2019).

Таблица 1. Динамика использования рыбной муки в отраслевых сегментах в разные годы, %
(Miller, Pike, 1988; Jackson, Shepherd, 2010; Chamberlain, 2011)

Сегмент	Год				
	1960	1980	2002	2008	2015
Аквакультура	—	10,0	46	58,8	70
Свиноводство	51,1	36,1	24	30,9	22
Птицеводство	48,4	49,8	22	9,1	6
Прочие*	0,5	4,1	8	1,2	2

* Молочное и мясное скотоводство, звероводство, растениеводство (удобрение).

В разных странах существуют различные сортовые классификации рыбной муки (Артемов и др., 2019). В целях унификации Schirr (2008) из Дарвинского центра аквакультуры (Австралия) выделяет четыре основных ее класса:

Super Prime — высококачественная рыбная мука содержит более 67% белка и используется в основном для выращивания личинок и мальков морских видов рыб;

LT (low temperature) — низкотемпературная рыбная мука, хорошо усваивается и применяется при разведении лососевых рыб и в кормлении поросят;

Prime — используется в основном в кормах для гидробионтов;

FAQ (fair average quality) — средняя по качеству рыбная мука с низким содержанием белка, применяется в свиноводстве и птицеводстве.

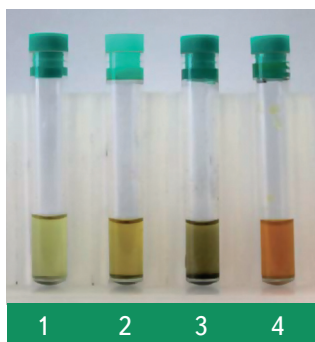
С учетом высокой питательной ценности протеина рыбной муки, снижение его количества даже на 2–3% сказывается на стоимости готового продукта. Если говорить о фальсификации рыбной муки, то, прежде всего, она касается протеина (Головня, 2014). Чаще всего с этой целью недобросовестные производители в низкосортную рыбную муку добавляют неорганические азотсодержащие соединения. Содержание сырого протеина, например, при добавлении 1% мочевины (карбамида) или аммиачной селитры повышается на 3% (определение по Кьельдалю). Однако такая замена протеина недопустима в рационах рыб, поскольку может вызвать у них симптомы аммиачного отравления (Бекетов и соавт., 2019). Чтобы предотвратить его, необходим своевременный химический анализ рыбной муки. Чаще всего рекомендуют определять в рыбной муке содержание сырого протеина и содержание белка по Барнштейну, а затем по их разнице рассчитать количество неорганических азотсодержащих соединений (Головня, 2014). Но здесь возникает ряд трудностей, так как определение азота по Кьельдалю достаточно продолжительно по времени и ограничено по количеству анализируемых образцов числом лунок в дигестере. К тому же задача усложняется, если рыбная мука поступает в 50-килограммовых мешках и из разных партий.

Для исследования качества протеина рыбной муки мы предлагаем применять нашу модификацию метода качественного определения аммиака и аммиачных солей в водном экстракте, которая была разработана в НПО ЗАО «Крисмас+» (С.-Петербург) для анализа мяса и субпродуктов (Руководство по санитарно-пищевому анализу с применением тестовых средств, 2014). Это значительно упрощает процедуру анализа и сокращает общее время на его проведение до 20–30 мин. Сущность указанного подхода заключается в том, что аммиак с реактивом Несслера образует окрашенные меркурамидные соединения. При этом важно отметить, что реактив Несслера дает цветную реакцию не только с аммиаком (свободным и связанным) и аммиачными соединениями, но и с аминами, креатинином и некоторыми другими первичными продуктами распада белка, в то время как аминокислоты и пуриновые основания (структурные элементы ДНК и РНК) в этой реакции не участвуют (Бекетов и соавт., 2019).

Фактически этот метод позволяет оценить не только присутствие в рыбной муке фальсификата, но и токсичность протеина, обусловленную изначально несвежим сырьем. Согласно предлагаемой методике, если экстракт рыбной

муки в пробирке приобретает светло-зеленый цвет с сохранением прозрачности, то содержание аммиака в образце незначительное; желто-зеленый цвет с небольшим помутнением — средняя концентрация аммиака; темно-зеленый цвет с заметным помутнением и образованием небольшого осадка и оранжевый цвет с крупными хлопьями, выпадающими в осадок, — высокое содержание аммиака.

Для удобства оценки результатов метод определения аммиака (цветная реакция) мы дополнили значениями уровня аминок-аммиачного азота (ААА) (интервальная оценка), выявляемыми при соответствующей окраске экстракта рыбной муки (рисунок).



Цветная реакция на присутствие аммиака в рыбной муке в зависимости от уровня содержания в образцах аминок-аммиачного азота:
 1 — меньше 105 мг%;
 2 — 105–175 мг%;
 3 — 175–300 мг%;
 4 — больше 300 мг%.

Для проведения анализа рыбной муки на содержание в ней аммиака требуется всего лишь: реактив Несслера; дистиллированная вода; воронка; химический стакан на 100 мл; пробирки из прозрачного пластика или стекла на 5 мл; стеклянная палочка; бумажный фильтр «синяя лента»; автоматический регулируемый дозатор или медицинская пипетка. *Перед проведением испытаний* образца рыбной муки необходимо приготовить его водный экстракт: навеску рыбной муки массой 5 г поместить в химический стакан, добавить 20 мл дистиллированной воды и настаивать раствор в течение 15 мин, периодически перемешивая его стеклянной палочкой; отфильтровать экстракт через бумажный фильтр. *Для измерения следует:* отобрать автоматической или стеклянной пипеткой 1 мл экстракта в пластиковую или стеклянную пробирку и добавить 160 мкл (10 капель) реактива Несслера; в течение 10–20 мин наблюдать за изменением цвета и прозрачностью пробирки; сделать выводы и принять решение о дальнейшем использовании рыбной муки (Бекетов и соавт., 2019).

В самом же простом варианте реализации метода достаточно удостовериться, что цвет раствора не темно-зеленый и не оранжевый (табл. 2).

Таким образом, предлагаемый метод обеспечивает простой и достаточно быстрый контроль химического качества протеина рыбной муки. При этом выполнение метода доступно любому работнику, даже не имеющему специальной подготовки.

Следует также отметить, что помимо карбамида и аммонийных солей еще одним вариантом фальсификации высококачественной рыбной муки является подмешивание к

Таблица 2. Соответствие оценочной (цветовой) шкалы качества сортовым показателям рыбной муки чилийской компании Lota Protein S.A. (Catalogue of products. Lota, 2012) по уровню амино-аммиачного азота

Показатель	Параметры измерения и ПДК	Уровень аммиака (цветная реакция) и амино-аммиачного азота, мг% или мг/100 г			
		Аммиак (цвет)	Светло-зеленый	Желто-зеленый	
Оценочная шкала	ААА	<105	105–175		
	Сорт	Norse LT-94	Super Prime	Prime	Standard
Рыбная мука	ААА	макс. 100	макс. 120		макс. 150

ней малоценных или трудно перевариваемых растительных или животных компонентов. И хотя для животных и птицы такой фальсификат не представляет серьезной опасности, у гидробионтов он может вызывать значительное снижение продуктивности.

Как же быстро можно обнаружить фальсификат? В этом поможет комбинация описанного выше метода определения аммиака (цветная реакция) с определением содержания уровня амино-аммиачного азота в рыбной муке методом, описанным в ГОСТ Р 55479-2013 «Мясо и мясные продукты. Метод определения амино-аммиачного азота». Если при этом значение ААА не соответствует интервальной оценке для выявляемой окраски экстракта анализируемой рыбной муки, а выходит за установленные для нее пределы в сторону увеличения, то можно с уверенностью утверждать, что в данном образце рыбной муки присутствуют белковые гидролизаты.

Дело в том, что под амино-аммиачным азотом понимают азот, содержащийся в аминах (метиламин, диметиламин, триметиламин, гистамин и др.), аминокислотах, аммиаке (NH_3) и его неорганических соединениях, а также в аминогруппе ($-\text{NH}_2$) моноаминокарбоновых аминокислот (Бекетов и соавт., 2019). Иными словами, кроме действительно вредных веществ (промежуточных и конечных продуктов распада белка), вызывающих различные нарушения физиологических функций организма, на изменчивость показателя ААА могут оказывать влияние присутствующие в кормах свободные нейтральные аминокислоты и витамины. По нашим данным, уровень амино-аммиачного азота составляет: в биотине (витамин Н) в чистом виде 1400 мг%, бетаине (триметилглицин) — 700 мг%, белкозине (частично гидролизованные волокна коллагена) — 840 мг%, аминокислоте глицин — 9100 мг%, гидролизате сои — 2345 мг%. Введение подобных компонентов с целью фальсификации, безусловно, приведет к увеличению уровня ААА в рыбной муке. Однако, учитывая высокую стоимость витаминов и синтетических аминокислот, сомнительно, что их будут добавлять для фальсификации в рыбную муку. Другое дело — свободные аминокислоты, доля которых может существенно возрасти при экзогенном включении в рыбную муку белковых гидролизатов.

В заключение остается добавить, что предлагаемые аналитические подходы, конечно, не дают полную качественную характеристику протеина рыбной муки. Напри-

мер, не учитывают присутствие таких биогенных аминов, как кадаверин, гистамин и путресцин (Miller, Pike, 1988). Но все же применение описанных в статье методик позволяет провести быстрый скрининг большого числа образцов рыбной муки на наличие токсичных неорганических азотсодержащих веществ или экзогенных включений белковых гидролизатов и синтетических аминокислот.

Литература

1. The State of the World Fisheries and Aquaculture. Sustainability in action. — FAO: Rome, 2020. — 206 p.
2. *Balios, J.* Nutritional value of fish by-products, and their utilization as fish silage in the nutrition of poultry : proceedings of the 8th International conference on environmental science and technology / J. Balios. — Greece, 2003. — P. 70–76.
3. *Chamberlain, A.* Fish meal and fish oil — the facts, figures, trends, and IFFO's responsible supply standard / A. Chamberlain. — 2011. — Access mode: http://www.iffonet/system/files/FMFOF2011_0.pdf.
4. *Miller, F. L.* Special product fish meal — an outline of projects undertaken by association members / F. L. Miller, I. H. Pike. — University of Cambridge. International association of fish meal manufacturers, 1988. — 18 p.
5. *Jackson, A.* Connections between farmed and wild fish: fishmeal and fish oil as feed ingredients in sustainable aquaculture / A. Jackson, J. Shepherd // Advancing the aquaculture agenda: workshop proceedings. — OECD, 2010. — P. 331–343.
6. *Roubach, R.* Must fish feeds contain fishmeal? / R. Roubach // Infofish International. — 2019. — № 3. — P. 39–41.
7. О путях повышения качества кормовой рыбной муки для нужд аквакультуры в Российской Федерации / Р. В. Артемов [и др.] // Труды ВНИРО. — 2019. — Т. 176. — С. 152–159.
8. *Schipp, G.* Is the Use of Fishmeal and Fish Oil in Aquaculture Diets Sustainable? / G. Schipp // Northern Territory Government. Technote. — 2008. — № 124. — P. 2–15.
9. Качественная оценка протеина рыбной муки, используемой в аквакультуре / С. В. Бекетов [и др.] // Рыбное хозяйство. — 2019. — № 6. — С. 58–61.
10. Руководство по санитарно-пищевому анализу с применением тестовых средств. — СПб.: Крисмас+, 2014. — 112 с.
11. Lota Protein. Catalogue of products. — Lota. Chile, 2012. — 6 p.
12. Мясо и мясные продукты. Методы определения амино-аммиачного азота : ГОСТ Р 55479-2013. — М.: Стандартинформ, 2014. — 5 с. ■