

К ВОПРОСУ О МЕЛАНОЗЕ КРЕВЕТОК

Н.Н. Чукалова*, В.В. Шендерюк*, А.А. Бычковская**

*ФГУП «Атлантический научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии», Россия, 236022, г. Калининград, ул. Дм. Донского, 5
chukalova@gmail.com; vvs@ae03.ru;

**ООО «Вичюнай-Русь», Россия, 238750, Калининградская обл., г. Советск,
ул. Маяковского, 3б
angelika.bychkovskaja@vici.eu

Приведен обзор литературы по меланозу креветок. Рассмотрены механизм образования меланинов и методы ингибирования меланинообразования. Высокомолекулярные окрашенные соединения синтезируются в ходе ферментативных реакций, протекающих в организме ракообразных после их вылова. Пигменты не опасны для здоровья человека, а лишь портят товарный вид продукции. Для ингибирования продукции меланина используют физические и химические методы, из которых наиболее эффективным служит способ прижизненной (сразу после вылова) обработки креветок сульфитами или гексилрезорцинолом.

креветки, черные пятна, меланоз, ингибиторы меланоза

Морепродукты традиционно пользуются большой популярностью не только в России, но и за рубежом, так как имеют высокую питательную ценность и отличные вкусовые качества. Среди них особо выделяются креветки, спрос на которые неуклонно растет. Россия занимает второе место в мире после Китая по потреблению этих ракообразных. В страну креветки поставляются очищенными или неочищенными, замороженными в блоке льда, индивидуально замороженными, а также быстрозамороженными после дополнительной термической обработки. Основными поставщиками атлантических холодноводных креветок (*Pandalus borealis*, *P. hypsinotus*) являются Канада, Дания, Норвегия, Гренландия, США и Япония, а тепловодных (*Penaeus monodon*, *P. esculentus*, *P. japonicus*, *P. vannamei*, *P. indicus* и др.) - Индонезия, Индия, Бангладеш, Бразилия и Китай [1]. Независимо от страны-производителя нередко у ракообразных наблюдается потемнение панциря или появление черных пятен на карапаксе, известное как меланоз, негативно влияющее на товарные качества креветок. Целью настоящей работы послужило обобщение литературных данных по проблеме меланоза креветок и мерам его профилактики в процессе подготовки сырья и технологической обработки.

Известно, что меланоз — это процесс образования нерастворимых черных пигментов на внутренней поверхности панциря ракообразных [2 - 4 и др.]. Поскольку меланинообразование происходит после вылова креветок, часто используют также и другой термин — «постмортальный меланоз». Ранее считалось, что черные пятна служат признаком порчи и появляются при задержке замораживания, превышении срока или нарушении температурного режима

хранения сырья и других дефектах технологической обработки креветок. Однако исследования последних лет показали, что даже идеально созданные условия заморозки и хранения не решают этой проблемы [5-9].

Надо отметить, что черные пятна на теле креветок могут образовываться при жизни, являясь обычно следствием травм. Но в данном случае, в отличие от меланоза, когда доля пораженных особей может достигать 100%, размер пятен небольшой, а число пораженных особей невелико.

Механизм образования черных пигментов при меланозе ракообразных изучен достаточно хорошо. Окрашенные высокомолекулярные соединения образуются вследствие последовательных реакций ферментативного окисления фенольных прекурсоров, запускаемых в момент, когда ракообразные извлекаются из воды и вступают в контакт с кислородом атмосферы. При этом ферменты полифенолоксидазы, содержащиеся в организме креветок, под действием кислорода катализируют превращение монофенолов в дифенолы, которые затем преобразуются в хиноны, а потом и в меланины [2-4, 6, 9, 10]. Образующиеся пигменты не опасны для здоровья человека, а лишь портят внешний вид продукции. В организме креветок полифенолоксидазы преимущественно локализируются в карапаксе цефалоторакса и кутикуле брюшка в местах прикрепления конечностей и соединений сегментов, и проявления меланоза наиболее выражены в этих частях тела ракообразных [4].

Для оценки степени выраженности меланоза ряд авторов предлагают использовать визуальные шкалы с различной балльной градацией признаков. Так, П. Монтеро с соавторами [7] разработал 4-балльную систему оценки, В. Отвел и М. Маршал [11] – 10-балльную (рисунок).

К сожалению, в доступной для нас российской научной литературе информация о методах оценки степени выраженности меланоза у креветок отсутствует, и визуальная шкала для её определения требует дальнейшей разработки.

Для предотвращения экономических потерь, связанных с выбраковкой продукции при меланозе креветок, в настоящее время используют физические и химические методы, направленные на снижение активности полифенолоксидаз. Поскольку эти ферменты остаются активными в процессе охлаждения и заморозки, то использование указанных методов не предупреждает, а лишь несколько отдалает время проявления меланоза [8-10].

Одним из достаточно эффективных физических методов служит способ предварительной термической обработки сырья. При температуре около 60°C активность ферментов значительно снижается, а при 75°C полифенолоксидазы практически полностью дезактивируются [12]. В результате у особей, прошедших предварительную тепловую обработку с последующей заморозкой, степень выраженности меланоза значительно ниже, чем у креветок, обрабатываемых общепринятым способом. Несмотря на относительную простоту и действенность, данный метод не нашел широкого применения, поскольку высокие температуры негативно сказываются на качестве продукции и ассоциированы с технологическими потерями.



Рис. Шкала (0-10) для визуальной оценки степени выраженности меланоза у розовой креветки *Penaeus duorarum* [11]

Fig. Visual scale for assessment of melanosis in pink shrimp *Penaeus duorarum* [11]

Другим физическим способом для снижения меланинообразования у креветок служит использование специальных режимов разморозки замороженного сырья. Установлено, что при размораживании сырья при температуре 4°C симптомы меланоза проявляются реже, чем при дефростации при комнатной температуре или под струей воды, а увеличение числа циклов заморозки-разморозки, напротив, способствует росту доли пораженных особей [8].

Согласно литературным данным, химические методы борьбы с меланозом креветок по эффективности почти на порядок превосходят физические. В качестве веществ, снижающих активность полифенолоксидаз, используют [5, 7, 9, 11, 12]: антиоксиданты (сульфиты, аскорбиновую кислоту и её аналоги, цистеин, глутатион), комплексообразующие агенты (фосфаты, ЭДТА, органические кислоты), подкислители, уменьшающие pH (лимонную и ортофосфорную кислоты), и ингибиторы активности ферментов (ароматические карбоксильные кислоты, алифатические спирты, анионы, пептиды, некоторые резорцинолы).

Механизм действия антиоксидантов основан на их взаимодействии с хинонами, в результате химических реакций вместо меланинов образуются неокрашенные соединения. Все остальные вещества ингибируют меланинообразование за счет воздействия на активность полифенолоксидаз. Так, подкислители уменьшают рН среды ниже оптимального уровня, необходимого для протекания ферментативных реакций. Комплексообразователи блокируют полифенолоксидазы, связывая ионы меди, входящие в их состав, а вещества из группы ингибиторов активности ферментов относятся к специфическим дезактиваторам полифенолоксидазной активности.

Среди вышеперечисленных веществ наибольшей эффективностью обладают сульфиты (группа антиоксидантов) и гексилрезорцинол (группа ингибиторов активности ферментов) [5, 7, 9, 11, 12]. Креветок сразу после вылова погружают в один из растворов, содержащих вышеназванные вещества в концентрации 12,5 г/л или 50 мг/л соответственно. Продолжительность экспозиции определяется видом ракообразных и варьирует от нескольких минут до нескольких часов. В рекомендуемых концентрациях сульфиты и гексилрезорцинол не токсичны и высокоэффективны.

Итак, образование высокомолекулярных окрашенных соединений при меланозе креветок является следствием ферментативных реакций, происходящих в организме ракообразных. Меланины не опасны для здоровья человека, а лишь портят товарный вид продукции. Для предотвращения экономических потерь, связанных с выбраковкой продукции, в настоящее время используют физические и химические методы, направленные на снижение активности полифенолоксидаз. Наиболее эффективным является способ прижизненной обработки сырья сульфитами или гексилрезорцинолом, который позволяет избежать экономических потерь, сопряженных с меланозом, при производстве продукции из ракообразных.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Казанцев, Т. Импорт креветок в Российской Федерации, динамика 2007-2010 гг. / Т. Казанцев // Рыбная сфера. - 2011. - № 1. - С. 5 - 14.
2. Fieger, E.A. Cause and prevention of blackspot on shrimp // *Ice Refrig.* - 1951. - Vol. 120. - P. 49 - 50.
3. Lucien-Brun, H. Spots in Processed Shrimp // *Aqua Techna.* - 2004. - P. 1 - 3.
4. Ogawa, M., Neto, M., Aguiar, Jr. O., Kozima, T.T. Incidence of melanosis in integumentary tissue // *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.* 1984. - Vol. 50 (3). - P. 471 - 475.
5. McEvily, A.J., Iyengar, R., Otwell, W.S. A new processing for the inhibition of shrimp melanosis // *Proceedings of the 15th Annual Tropical and Subtropical Fisheries Technological conference.* - 1992. - P. 147 - 153.
6. Montero, P., Avalosb, A., Perez-Mateosa, M. Characterization of polyphenoloxidase of prawns (*Penaeus japonicus*). Alternatives to inhibition: additives and high-pressure treatment // *Food Chemistry.* - 2001. - Vol. 75, Issue 3. - P. 317 - 324.
7. Montero, P., Martinez-Alvarez, O., Zamorano, J.P., Alique, R., Gomez-Guillen, M.C. Melanosis inhibition and 4-hexylresorcinol residual levels in deepwater

pink shrimp (*Parapenaeus longirostris*) following various treatments // Eur. Food Res. Technol. - 2006. - Vol. 223.- P. 16 – 21.

8. Nirmal, N.P., Benjakul, S. Effect of catechin and ferulic acid on melanosis and quality of Pacific white shrimp subjected to prior freeze-thawing during refrigerated storage // Food control. - 2010. - Vol. 21. - P. 1263 - 1271.

9. Savagaon, K.A., Sreenivasan, A. Activation mechanism of phenolase in lobster and shrimp // Fish Technology. - 1978. – Vol. 15. - P. 49-55.

10. Gacia- Carreno, F.L., Cota, K., Navarette, Del Toro M.A. Phenoloxidase Activity of Hemocyanin in Whiteleg Shrimp *Penaeus vannamei*: Conversion, Characterization of Catalytic Properties, and Role in Postmortem Melanosis // J. Agric. Food Chem. – 2008. - Vol. 56. - P. 6454 – 6459.

11. Otwell, W.S., Marshall, M.R. Screening Alternatives to Sulfiting Agents to control shrimp melanosis // Proceedings of the 11th Annual Tropical and Subtropical Fisheries Technological conference. - 1986. - P. 1 -10.

12. Manheet, K., Benjakul, S., Kijroongrojana, K., Viessanguan, W. Polyphenol Oxidase, Proteases, Melanosis and Properties of Pre-cooked pacific White Shrimps as Affected by Heating Conditions // The 12th ASEAN Food Conference 2011. 16-18 June, 2011, BITEC Bangna, Bangkok, Thailand. - PS - 93. - P. 485 - 489.

TO THE PROBLEM ON SHRIMP MELANOSIS

N.N. Chukalova, V.V. Shenderyuk, A.A. Bychkovskaja

The review on shrimp melanosis is done. The mechanism of melanin production was analyzed as well as the methods for prevention of black spot appearance was discussed. High-molecular pigmented substances have been synthesized due to fermentative reactions and starts after harvesting of the crustaceans. Pigments are not dangerous for human health, but significantly reduce the shrimp product's market value. The physical and chemical methods are used for inhibition of the melanin production. The most effective of them are the treatment of raw (just after harvesting) shrimps with sulfiting agents and hexylresorcinol.

shrimps, black spots, melanosis, inhibitors of melanosis