

Технология переработки
водных биоресурсов

УДК 664:577.11

**Разработка комплексной технологии переработки
органических отходов рыбоперерабатывающих предприятий
на коллагенсодержащие гидролизаты пищевого назначения***О.В. Бредихина, Н.Ю. Зарубин*

Всероссийский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии (ФГБНУ «ВНИРО»), г. Москва

E-mail: bredihinaov@rambler.ru

В последнее время наблюдается проблема, связанная с ограниченностью ресурсов животного белка, в связи с этим, одним из перспективных направлений является эффективное и рациональное использование сырья животного происхождения, совершенствование способов его обработки, хранения и транспортировки, а также внедрение ресурсосберегающих и безотходных технологий. Особое развитие получают технологии, позволяющие максимально использовать природное сырье. В работе исследуются вопросы рационального использования в пищевой промышленности органических отходов рыбоперерабатывающих предприятий — кожи рыб, содержащей в своём составе ценный белок — коллаген, и предложена технология получения коллагенсодержащих гидролизатов на её основе за счёт биотехнологической обработки ферментным препаратом «Коллагеназа» совместно с раствором лимонной кислоты и последующей сублимационной сушкой. Представлены результаты оценки уровня качества коллагенсодержащих гидролизатов из кожи нерки (*Oncorhynchus nerka*), трески (*Gadus morhua*) и кеты (*Oncorhynchus keta*). Разработанная технология позволяет получить гидролизаты с более высокими органолептическими характеристиками с содержанием фрагментов коллагенового волокна, которые могут быть использованы в качестве структурообразователей при производстве пищевых продуктов.

Ключевые слова: кожа рыб, ферментный препарат, ферментативный гидролиз, коллагенсодержащий гидролизат.

ВВЕДЕНИЕ

В разработанных Правительством Российской Федерации стратегиях развития пищевой и перерабатывающей промышленности и рыбохозяйственного комплекса на период до 2020 года отмечена необходимость внедрения новых технологий, позволяющих значительно

расширить выработку белоксодержащих продуктов нового поколения с направленным изменением состава, а также с содержанием полезных для организма человека эссенциальных веществ и пищевых волокон.

Также развитие получают технологии максимальной и безотходной переработки вто-

ричного сырья с целью его использования при производстве различных продуктов питания. Одним из видов такого сырья являются рыбные коллагенсодержащие отходы, а именно кожа рыб, содержащая высокую долю коллагена в своём составе [Антипова, 2010; Землякова, 2011; Zainol, 2017]. К часто используемым в производстве видам рыб относятся семейства тресковых и лососёвых, среди которых выделяют треску, нерку и кету, имеющих высокий показатель вылова в среднем от 57 до 193 тыс. т/год [Обзор рынка рыбы, 2018]. При разделке данных видов рыб на обесшкуренное филе количество кожи варьирует от 2,0 до 12,6% от массы рыбы, что делает её перспективным сырьём для применения при производстве пищевых продуктов. В настоящее время данный вид сырья используется в основном для производства кормовой и технической продукции. Однако его можно использовать в пищевых целях для получения различного вида белковых добавок, а также структурообразователей [Кильмаев, 2007; Лагуткина 2011; Цибилова, 2011]. Приоритетным направлением в области переработки коллагенсодержащего сырья является его ферментативная обработка с применением ферментных препаратов класса протеаз [Байдалинова, 2006; Бредихина, 2009; Fengxiang, 2011]. В связи с этим актуальным является разработка биотехнологических способов обработки данного вида сырья для получения белковых гидролизатов пищевого назначения, чему и посвящена данная работа.

Целью работы являлась разработка технологии переработки рыбных отходов — кожи рыб для получения коллагенсодержащих гидролизатов пищевого назначения.

Основные задачи исследования:

1) Изучить химический состав и свойства кожи нерки, трески и кеты для обоснования её использования в качестве сырья для получения коллагенсодержащих гидролизатов.

2) Разработать способ получения коллагенсодержащих гидролизатов из кожи рыб и изучить их качественные показатели и свойства.

3) Обосновать возможность использования лимонной кислоты для улучшения органолептических показателей (запах) коллагенсодержащих гидролизатов из кожи рыб.

4) Получить сухие коллагенсодержащие гидролизаты из кожи рыб с применением вакуумной сублимационной сушки и изучить их физико-химические и функционально-технологические свойства.

Разработка способов переработки кожи рыб, как органических отходов, позволяет получить в коллагеновые препараты. Последующая вакуумная сублимационная сушка обеспечивает высокий уровень длительной сохранности всех нативных начал свойств данного вида продукта, а также позволяет получить его в сухом измельчённом до порошкообразного состояния виде. Следует отметить, что ведущие зарубежные фирмы, занимающиеся выпуском аналогичной продукции, представляют её в виде сухого продукта, полученного за счёт использования вакуумной сублимационной сушки [Зарубин, 2016, 2017; Aberoumand, 2011; Hashim, 2015].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В настоящей работе, в соответствии с поставленными задачами, в качестве основного объекта исследования была выбрана кожа нерки, трески и кеты. Выбор видов рыб обоснован высокими показателями их вылова в России: для трески — 426849,0 т/год, нерки — 42047,0 т/год, кеты — 81270,6 т/год. При разделке данных видов рыб превалирует значительное количество отходов, представленных, в том числе и кожей, в среднем 2–7% от массы рыб, что составляет для трески — 8536,98–28879,43 т/год, нерки — 840,94–2943,29 т/год, кеты — 1625,41–5688,94 т/год [Обзор рынка рыбы, 2018].

Кожа рыб содержит соединительнотканые белки, в частности, коллагена, что делает её перспективным источником для получения коллагенсодержащих гидролизатов и препаратов, которые возможно использовать в технологиях различных пищевых, в том числе рыбных продуктов.

В связи с этим данные настоящих исследований могут стать теоретической основой для разработки технологии рационального использования данного вида сырья, а также дать возможность его применения в рыбной отрасли в качестве основы для создания комбинированных продуктов питания в различных вариациях.

Для изучения воздействия на рыбное коллагенсодержащее сырье был выбран ферментный препарат животного происхождения «Коллагеназа пищевая». Препарат производится согласно ТУ 9281–004–117341126–00 «Коллагеназа пищевая» на ЗАО «Биопрогресс» и представляет собой светло-серый порошок с заявленной коллагенолитической активностью не менее 700 ед./мг, значением рН 6,0–8,5, влажностью не более 10%. Возможность использования коллагеназы в пищевой промышленности подтверждается санитарно-эпидемиологическим заключением № 77.99.11.Д.003869.06.04 от 02.06.2004. «Коллагеназа» — ферментный препарат белковой природы, обладающий протеолитической активностью со специфической направленностью к расщеплению коллагена — основного белка соединительной ткани. Высокая коллагенолитическая активность коллагеназы позволяет перевести компоненты соединительной и хрящевой ткани в растворимое и легкоусвояемое состояние и тем самым повысить эффективность использования не только отходов как сырья, но и содержащихся в них биологически активных веществ.

Для получения коллагенсодержащих гидролизатов исследуемое рыбные коллагенсодержащие отходы (кожу нерки, трески и кеты) после промывки водой температурой 18–20 °С в течение 20 мин, зачистки от прирезей мышечной ткани подмораживали и подвергали измельчению на волчке с диаметром отверстий подрезной решётки 2–3 мм. Ферментативную обработку проводили в водном растворе фермента. Для этого соответствующее количество ферментного препарата «Коллагеназа» растворяли в воде с температурой 30–35 °С и заливали измельчённое сырье. Гидро модуль сырья: водный раствор равнялся 1:1 и был подобран с учётом полного погружения сырья в раствор.

На основе ранее проведённых исследований [Зарубин, 2016, 2017] для ферментативной обработки кожи рыб была подобрана дозировка ферментного препарата, которая составляла 0,05% от массы сырья с продолжительностью воздействия 2,5 часа. Ферментативную обработку образцов кожи рыб проводили при постоянном перемешивании и температуре 35 °С. Данная температура входит в область стабильности ферментного препарата «Коллагеназа».

Для инактивации ферментного препарата температуру раствора с гидролизатом довели до 70 °С и выдерживали в течение 15 мин. Гидролизат получали непосредственно после ферментации посредством механического отделения жидкой субстанции (фильтрат) от субстрата (гидролизат) через фильтр с диаметром отверстий 0,1 мм.

Полученные гидролизаты обрабатывали лимонной кислотой дозировкой в водном растворе 0,3% от массы гидролизата при продолжительности обработки 45 мин. Обработка производилась при температуре 15–20 °С и постоянном перемешивании, соотношение гидролизат: раствор кислоты составляло 1:1. Затем водный раствор отделяли от гидролизата фильтрацией. Сенсорные исследования, а именно определение интенсивности рыбного запаха проводили после обработки гидролизатов водным раствором лимонной кислоты с использованием профильного способа, предложенного Сафроновой Т.М. [Ярцева, 2011].

Для получения сухих коллагенсодержащих гидролизатов использовали вакуумную сублимационную сушку. Сушка гидролизатов из кожи рыб проводилась на экспериментальном стенде для вакуумной сублимационной сушки ФГБОУ ВО МГУПП, марки СВП — 0,36, работающем в широком диапазоне необходимых режимных параметров. Эксперименты проводили в режиме классической сублимационной сушки, при которой удаление влаги происходит посредством фазового перехода «лёд-пар», при $P = 0,1–0,5$ мм. рт. ст. (10–70 Па). Продолжительность сушки составила 6 ч до конечного содержания влаги в продуктах 4–8%. Сублимированные гидролизаты в виде пластин, толщиной 3–6 мм, имели серый цвет и ломкую структуру, при этом обладали незначительной пористостью. Высушенные пластины продукта измельчали до порошкообразного состояния на шаровой мельнице.

Для снижения энергозатрат на сушку гидролизатов их предварительно подвергали сгущению на ультрафильтрационной установке под давлением 0,1...0,5 МПа до уровня содержания сухих веществ 60%.

В работе применяли современные методы исследований (стандартные, общепринятые и оригинальные), а именно методы определе-

ния физико-химических показателей (массовая доля белка, коллагена, жира и золы, рН, молекулярная масса белков), методы определения функционально-технологических показателей (влагосвязывающая способность (ВСС), влагоудерживающая способность (ВУС), жиросвязывающая способность (ЖСС), жирудерживающая способность (ЖУС), пенообразующая способность (ПОС), стабильность пены (СП), критическая концентрация гелеобразования (ККГ), степень набухания (Н), степень гидратации), методы определения реологических показателей (предельное напряжение сдвига (ПНС), пластичность, эффективная вязкость) и методы определения органолептических показателей (запах), включая математический анализ полученных результатов [Абрамова, 2005; Антипова, 2014; Ярцева, 2011].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе работы исследовали химический состав, физико-химические, функционально-технологические и реологические свойства исходного сырья, которые сопоставляли с дальнейшими результатами исследований. Физико-химические показатели, прежде всего, химический состав, характеризуют пищевую, в том числе, биологическую ценность применяемого при производстве продуктов питания сырья. С учётом химического биопотенциала последнего возможно спрогнозировать целесообразность использования данного вида сырья в технологиях различных пищевых продуктов.

Непосредственно перед проведением исследований очищенную от прирезей мышечной

ткани кожу рыб в замороженном виде подвергали измельчению на волчке с диаметром отверстий 2–3 мм. Результаты по изучению химического состава, физико-химических, функционально-технологических и реологических свойств кожи нерки, трески и кеты представлены на рис. 1 и в табл. 1.

Из графика на рис. 1 видно, что кожа трески содержала — 75,79% влаги, что на 20,36 и 17,07% больше, чем в коже нерки и кеты, у которых данный показатель находился практически на одинаковом уровне. Кроме того, кожа трески имела в своём составе наименьшее содержание жира, по сравнению с другими объектами исследования. Данный факт объясняется тем, что треска относится к нежирным видам рыб, что обуславливает её использование в технологии диетических продуктов питания. Наименьшее содержание влаги в коже нерки и кеты говорит о более плотной её структуре, что непосредственно связано с содержанием белков, в том числе соединительнотканых, в частности коллагена. По содержанию белка самый высокий показатель имела кожа нерки — 35,49%, что на 16,88 и 1,74% больше, чем у кожи трески и кеты, соответственно. Наиболее высокое содержание соединительнотканых белков наблюдалось у кожи кеты, что связано с особенностями строения данного вида рыб. Все образцы имели высокое массовое содержание золы, что характерно для данного вида рыбного сырья.

Показатели рН (табл. 1) исследуемых образцов находились в пределах близких к нейтральной среде, а именно от 5,66 до 5,87.

Наибольшей влагосвязывающей способностью (ВСС) обладала кожа кеты, превышая

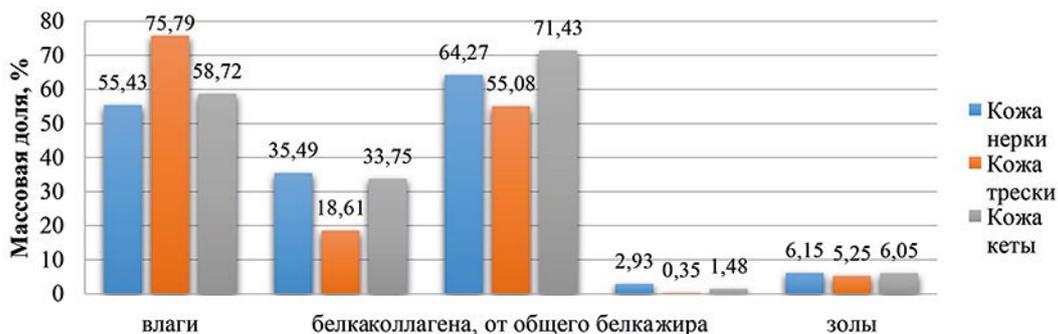


Рис. 1. Химический состав кожи рыб

Таблица 1. Физико-химические, функционально-технологические и реологические свойства исследуемой кожи рыб

Наименование показателя	Исследуемые виды кожи океанических рыб		
	кожа нерки	кожа трески	кожа кеты
рН, ед.	5,66±0,02	5,87±0,03	5,75±0,03
ВСС, % к общей влаге	93,82±3,92	61,41±2,57	97,58±4,08
ВУС, % к сухому веществу	101,80±4,25	263,73±8,02	113,66±4,75
ЖУС, % к сухому веществу	72,58±3,03	47,32±1,97	87,25±3,65
Пластичность, 10 ⁻² см ² /г	1,07±0,05	1,62±0,07	1,03±0,04
ПНС, Па	1534±38,21	1236,45±28,76	1413,74±31,83
Эффективная вязкость, Па·с	2432,17±72,37	1973,45±34,21	2276,25±65,96

значение данного показателя для кожи нерки на 3,76% и на 36,17% для кожи трески. Значение водоудерживающей способности (ВУС) больше у кожи трески, что, можно объяснить большим содержанием влаги в данном образце исследуемого сырья. Показатель жироудерживающей способности (ЖУС) кожи кеты был выше, чем у кожи нерки и трески, что возможно связано с большим содержанием соединительнотканых белков, в частности коллагена. По показателю пластичности наибольшее значение имела кожа трески.

Измельчённая кожа выбранных видов рыб представляла собой высокопрочную систему, что обусловлено высокими показателями предельного напряжения сдвига (ПНС) и эффективной вязкости. Наибольшими данные показатели были у кожи нерки, что также объясняется высокой массовой долей белка в её составе и меньшим содержанием влаги по сравнению с другими видами кожи.

Проанализировав химический состав и свойства кожи нерки, трески и кеты, можно сделать вывод о возможности её использования для получения коллагенсодержащих гидролизатов в связи с высокими значениями массовой доли коллагена, а также показателей функционально-технологических и реологических свойств.

Технологические и функциональные свойства коллагеновых волокон, выделенных из различных источников животного сырья и используемых при производстве продуктов питания, во многом зависят от их структуры. Коллагеновые волокна в нативном состоянии

характеризуются невысокими функционально-технологическими свойствами. Данное обстоятельство связано с низкой доступностью функциональных и гидрофильных групп, а также активных центров. При этом нужно учитывать, что сильное дезагрегирование коллагеновых волокон может привести к снижению некоторых функционально-технологических свойств, как например, в случае желатина, обладающего способностью к набуханию и образованию студней, но недостаточно хорошо удерживающего влагу, по сравнению с коллагеновыми волокнами и их фракциями более высокого молекулярного порядка.

В связи с этим проводили исследования по изучению условий для получения гидролизованых форм коллагеновых белков, обладающих заданной степенью биоагрегации, высокой технологической функциональностью и имеющих в своём составе высоко- и среднемолекулярные пептидные фракции.

Проведёнными исследованиями по изучению химического состава, функционально-технологических и реологических свойств образцов коллагеновых гидролизатов были выбраны технологические параметры ферментативной обработки кожи рыб: дозировка ферментного препарата «Коллагеназа» для трёх видов кожи 0,05% от массы сырья, продолжительность обработки для трёх видов рыб кеты 2,5 часа, гидромодуль сырье: вода 1:1. Подобранные параметры ферментативной обработки кожи рыб способствуют улучшению её функционально-технологических свойств и получению коллагеновых гидролизатов с наличием сред-

немолекулярных пептидов. Данные параметры обуславливают изменение характера взаимосвязи белка, жира и воды в коллагеновой системе на основе ферментированной кожи рыб и способствуют увеличению в ней влагосвязывающей, водо- и жиросодерживающей способностей [Зарубин, 2016, 2017].

С целью простоты восприятия результатов экспериментов принято следующее обозначение вариантов обработки: КГКР с/t, где КГКР — коллагенсодержащий гидролизат из кожи рыб (для кожи нерки — КГКН; для кожи трески — КГКТ; для кожи кеты — КГКК). Для подтверждения наличия в коллагенсодержащих гидролизатах из кожи рыб пептидов коллагенового волокна были проведены исследования молекулярной массы белковой фракции гидролизатов, данные которых представлены в табл. 2.

Данные исследований по определению молекулярной массы свидетельствуют о структурных изменениях, которые произошли в полипептидных цыпочках коллагена под действием ферментативного гидролиза (табл. 2), и указывают на присутствие в матрице комплексов из полипептидных цепей белка, которые способствуют формированию плотных гелей, способных в дальнейшем повышать стабильность пищевых систем и готовых продуктов на их основе.

Таким образом, в результате проведённой ферментативной обработки исследуемых видов кожи рыб имела место деструкция их морфологических структур, которая выражалась в виде незначительного набухания и разрыхления пучков коллагеновых волокон, что связано, в первую очередь, с разрушением белковых комплексов.

На основе данных по определению молекулярной массы белка можно сделать вывод, что

обоснованные параметры ферментативной обработки рыбного коллагенсодержащего сырья позволяют получить КГКР с наличием фрагментов коллагеновых волокон, а именно ди-, три- и других низкомолекулярных, а также среднемолекулярных пептидов с усреднённой молекулярной массой 23,61 кДа, которые в отличие от полных гидролизатов, содержащих только свободные аминокислоты, обладают более высокими функционально-технологическими и структурно-механическими свойствами.

В рыбе и продуктах её переработки находится большое количество азотсодержащих экстрактивных веществ, за счёт которых формируется специфический рыбный аромат. К ним относятся такие соединения, как триметиламин, триметиламиноксид, бетаин. Поэтому повышения привлекательности и конкурентоспособности данного рыбного сырья можно достичь только путём улучшения его качественных показателей. Это связано, в первую очередь, с улучшением органолептических и технологических характеристик коллагеновых гидролизатов и готовых изделий с его использованием.

Эффективным способом решения данной проблемы может стать обработка сырья растворами органических кислот. В результате исследования литературных источников в качестве органической кислоты для обработки коллагеновых гидролизатов из кожи рыб была выбрана лимонная кислота, которая является наиболее безопасной по сравнению с другими видами кислот, например, уксусной и янтарной. Она широко используется в пищевой отрасли, как пищевая добавка и проста в применении, как технологический ингредиент. Также она не вызывает раздражения слизистой оболочки желудочно-кишечного тракта, повышает усвояемость организмом кальция и оказывает активирующее или ингибирующее действие на некоторые ферменты. При всех её особенностях лимонная кислота является эффективным компенсирующим агентом для маскировки рыбного запаха, при этом она не ухудшает других качественных показателей гидролизатов [Ярцева, 2011; Зарубин, 2016].

Анализ полученных данных позволил выбрать рациональные параметры обработки коллагеновых гидролизатов лимонной кислотой

Таблица 2. Молекулярная масса белков кожи рыб и коллагенсодержащих гидролизатов на её основе

Исследуемый образец	Молекулярная масса, кДа
Не ферментированная кожа нерки/КГКН	453,45±15,21 / 25,47 ±3,57
Не ферментированная кожа трески/КГКТ	437,17±14,37 / 21,84±4,25
Не ферментированная кожа кеты /КГКК	449,78±15,27 / 23,52±3,31

с дозировкой 0,30% к массе гидролизата при продолжительности обработки 45 мин, более длительная выдержка может привести к высоким потерям белка из-за повышения его растворимости при снижении рН под действием кислоты, что потенциально может отрицательно отразиться на функционально-технологических свойствах КГКР. Профиль флейвора аромата для трёх видов гидролизата из кожи рыб представлен в виде профильной диаграммы на рис. 2.

Анализ данных профилограмм (рис. 2) позволяет сказать, что при промывке водным раствором лимонной кислоты в течение 45 мин, наблюдалось улучшение органолептических показателей collagenсодержащих гидролизатов из кожи рыб. Интенсивность рыбного запаха снизилась по сравнению с гидролизатами до обработки. При промывании collagenовых гидролизатов раствором лимонной кислоты вещества, отвечающие за неприятный рыбный запах, вымываются, и гидролизаты приобретают приятный свежий и гармоничный аромат. Наименее выраженным рыбный

запах был в collagenсодержащем гидролизате из кожи нерки.

Далее нами решалась задача получения collagenовых гидролизатов из кожи рыб в сухом виде, измельчённых до порошкообразного состояния. Использование продукта в виде сухого порошка перспективно как для расширения сферы его применения, так и для увеличения стойкости в хранении и пролонгированной сохранности. При выборе способа консервирования гидролизатов также решалась задача максимальной сохранности органолептических, физико-химических и функционально-технологических показателей продукции при обеспечении её пролонгированного хранения. Для достижения этой цели нами использовалась вакуумная сублимационная сушка, позволяющая наилучшим образом удовлетворить вышеперечисленные условия. До сублимационной сушки гидролизаты подвергали ультрафильтрации для снижения энергозатрат.

При разработке новых белоксодержащих продуктов необходимо было обосновать каче-

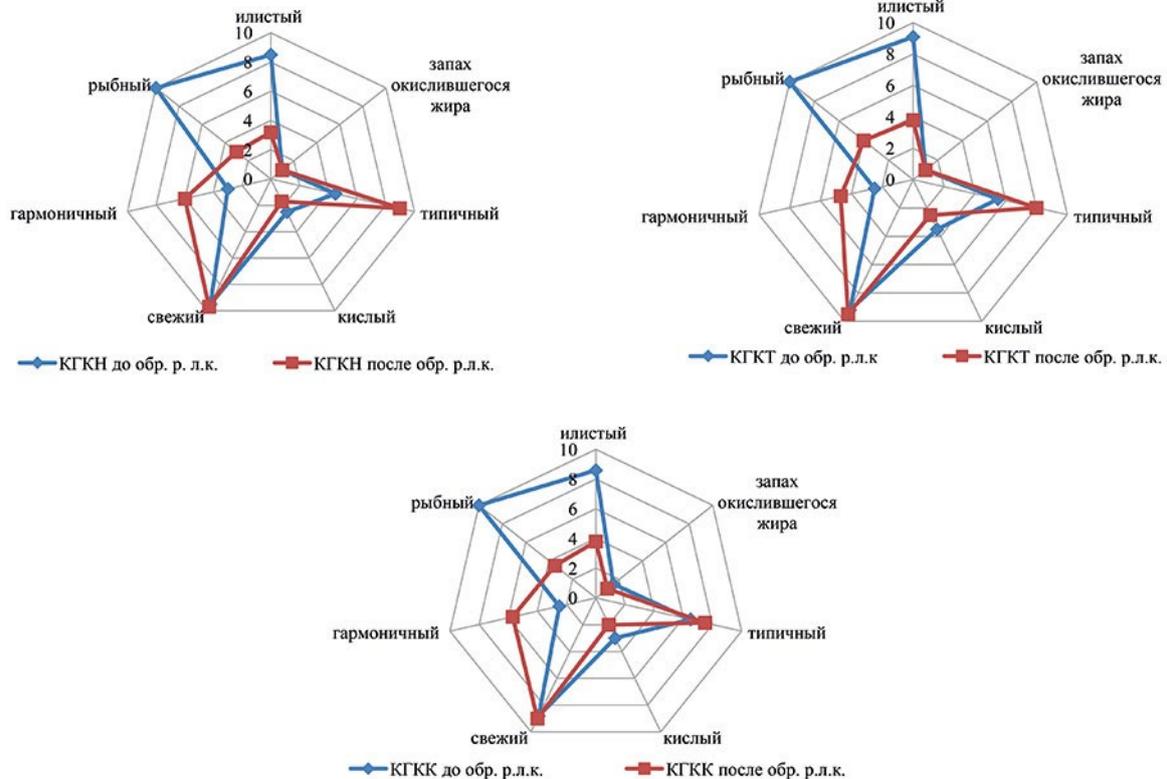


Рис. 2. Профилограмма аромата КГКР до и после обработки водным раствором, содержащего 0,3% от массы гидролизата лимонной кислоты (р. л. к.)

ственные показатели, и, прежде всего, химический состав. Поэтому нами были проведены эксперименты по определению химического состава сухих коллагенсодержащих гидролизатов из кожи рыб (табл. 3).

Представленные результаты табл. 3 свидетельствуют о том, что в образце КГКТ после сублимационной сушки содержалось 6,88% влаги, это больше на 1,97 и 1,26%, чем в КГКН и КГКК. Более высокое содержание влаги в сублимированных КГКТ, по сравнению с другими образцами, можно объяснить её повышенным содержанием в полуфабрикате. Удаление значительной части влаги из КГКР во время сушки приводит к росту концентрации других компонентов химического состава сухих гидролизатов, что отражено в значениях содержания белка: наибольшая его массовая доля приходится на КГКН (68,10%). При этом в КГКН содержится большее количество соединительнотканых белков, прежде всего, коллагена, содержание которого, составляло 77,53% от общего белка. Наименьшее количество коллагена приходилось на гидролизат из

трески — КГКТ, а именно 63,21% от общего белка. Все образцы КГКР имели высокую массовую долю минеральных веществ (зола), при этом их наибольшее содержание наблюдалось в КГКН, что связано с особенностями строения и химического состава кожного покрова рыб. Наименьшая массовая доля жира была установлена в КГКТ, этот показатель был меньше на 1,12 и 0,99%, чем в образцах КГКН и КГКК. Данный факт объясняется наименьшей жирностью кожи трески.

На следующем этапе исследований были определены основные функционально-технологические свойства сухих КГКР, как белковых препаратов. Значения полученных экспериментальных данных представлены в табл. 4.

Согласно данным табл. 4, у КГКН значение влагосвязывающей способности было несколько больше, чем у КГКТ и КГКК, соответственно, на 0,82 и 0,33%. Наибольшие значения показателей жиросвязывающей (ЖСС) и жироэмульгирующей (ЖЭС) способности наблюдались у КГКН (5,24 г/г и 59,3%), что на 1,16 и 0,45% и на 5,3 и 1,8%

Таблица 3. Химический состав сублимированных коллагенсодержащих гидролизатов из кожи рыб

Показатели	КГКН	КГКТ	КГКК
Массовая доля влаги, %	4,91±0,21	6,88±0,33	5,62±0,28
Массовая доля белка, %	68,10±0,75	67,96±0,75	66,58±0,73
Массовая доля соединительнотканых белков, % от общего белка	83,66±0,92	68,20±0,75	81,06±0,89
в том числе коллагена, % от общего белка	77,53±0,85	63,21±0,70	75,12±0,83
Массовая доля жира, %	1,99±0,17	0,87±0,04	1,86±0,12
Массовая доля золы, %	24,53±1,03	23,29±0,97	22,42±0,94

Таблица 4. Функционально-технологические свойства сублимированных (сухих) КГКР

Наименование показателя	КГКН	КГКТ	КГКК
ВСС, г/г	3,08 ± 0,11	2,26 ± 0,09	2,75 ± 0,10
ЖСС, г/г	5,24 ± 0,22	4,75 ± 0,20	4,08 ± 0,17
ЖЭС, %	59,30 ± 2,48	57,50 ± 2,40	54,00 ± 2,26
ПОС, %	114,28±3,78	175,24 ± 5,32	115,51 ± 3,82
СП, %	92,31 ± 2,85	87,23 ± 2,64	89,55 ± 2,76
ККГ, %	19,50 ± 1,00	21,50 ± 0,50	23,00 ± 1,00
Н (степень набухания), %	62,50 ± 1,61	110,00 ± 3,59	59,00 ± 1,46
Степень гидратации, г _{компонента} /г _{воды}	1:4	1:3	1:4

больше, чем у КГКК и КГКТ. Эта особенность обусловлена более высоким содержанием белковых веществ в КГКН (в частности, коллагена, см. табл. 3), что непосредственно влияет на функционально-технологические свойства. Наибольшая пенообразующая способность (ПОС) наблюдалась у КГКТ, при этом показатель стабильности пены (СП) был у КГКТ наименьшим, по данному показателю, значения расположились в следующей последовательности: КГКТ < КГКК < КГКН. Показатель критической концентрации гелеобразования (ККГ) находился в прямой зависимости от содержания белка и с его повышением уменьшался, при этом наименьшее значение наблюдалось у КГКН — 19,50%.

Наивысшее значение показателя степени набухания (Н) имело место в гидролизатах из кожи трески, при этом данный показатель на 47,5 и 51,0% был количественно выше, чем у КГКН и КГКК.

В связи с трудностью введения сухого продукта в рецептуры рыбных изделий с технологической точки зрения требуется его предварительная гидратация. С этой целью были определены условия гидратации сухих КГКР. Для этого образцы подвергали измельчению в ступке и заливали дистиллированной водой. Воду в КГКР добавляли фрагментарно, с шагом 0,5 мл, пока образцы не перестали связывать влагу. В итоге степень гидратации составила $\frac{\text{г}_{\text{компонента}}}{\text{г}_{\text{воды}}}$: КГКН — 1:4, КГКТ — 1:3

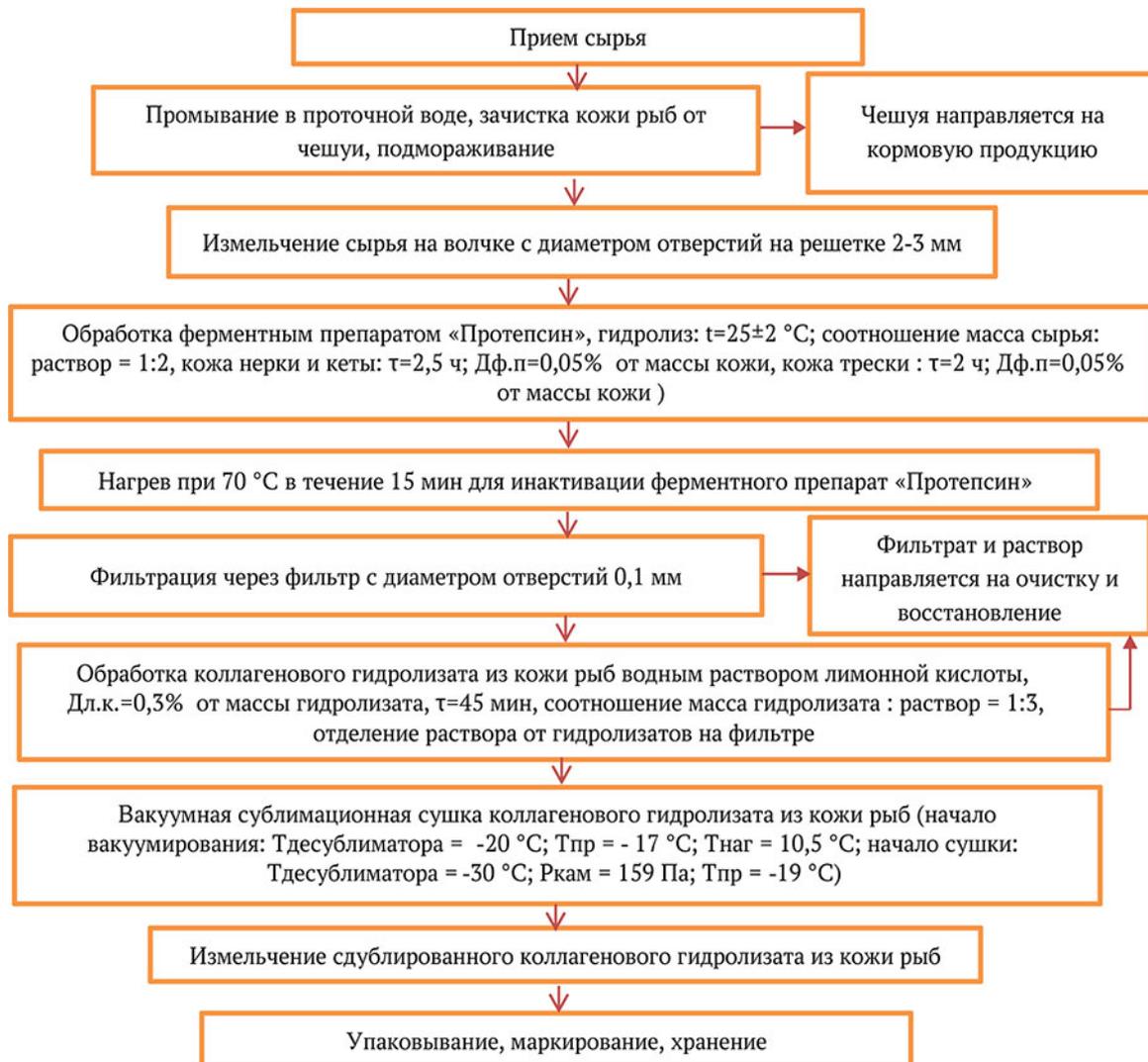


Рис. 3. Технологическая схема получения коллагенсодержащих гидролизатов из кожи рыб

и КГКК — 1:4. При этих значениях образцы прочно связывали влагу, отделения воды при этом не наблюдалось.

Полная технологическая схема получения коллагенсодержащих гидролизатов из кожи рыб представлена на рис. 3.

Необходимо отметить, что выбранные параметры ферментативной обработки с последующей обработкой раствором лимонной кислоты и вакуумной сублимационной сушкой, позволяют получить коллагенсодержащие гидролизаты из кожи рыб, в которых потенциально присутствуют фрагменты пептидов коллагеновых волокон со средней молекулярной массой 23,61 кДа, что можно объяснить значениями показателей функционально-технологических и реологических свойств КГКР.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из представленных исследований можно сделать вывод, что кожа рыб является перспективным видом сырья для получения коллагенсодержащих гидролизатов, способствующих улучшению качественных показателей продукта питания и снижению дефицита белка.

Разработанный способ получения коллагенсодержащих гидролизатов из кожи рыб позволит более эффективно использовать данный вид органический отходов, как источника полноценного белка и улучшить экологическую обстановку рыбных предприятий, что является немаловажным в настоящее время.

Обработка лимонной кислотой при дозировке 0,3% от массы гидролизата в составе водного раствора оказывает незначительное влияние на физико-химические и функционально-технологические свойства коллагеновых гидролизатов и позволяет снизить интенсивность рыбного запаха. Однако изменение качественных характеристик коллагеновых гидролизатов в процессе хранения определяется не только абсолютным содержанием экстрактивных соединений, но и, прежде всего, удалением соединений, которые превращаются в вещества, имеющие запах и катализирующие образование неприятных его оттенков.

Проведённые исследования ещё раз доказали благоприятное воздействие сублимационной сушки на качество пищевых продуктов. Используемый вид консервирования способ-

ствовал получению КГКР с высокими показателями функционально-технологических свойств, что позволяет потенциально их применять в качестве пищевой белковой (коллагеновой) добавки в составе различных рыбных продуктов.

Рыбные продукты с включением соединительной ткани лишь немногим уступают в пищевой ценности традиционным продуктам и доступны по цене потребителям с невысоким уровнем доходов. А обработка коллагенсодержащих отходов способами биотехнологии позволит улучшить их функционально-технологические и структурно-механические свойства, которые благоприятно повлияют на показатели качества гидролизата в целом.

Разработка технологии рыбного продукта с использованием коллагенсодержащего гидролизата из кожи рыб будет способствовать расширению ассортимента данных видов продуктов и позволит получить их с высокими качественными показателями и регулируемыми свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

- Абрамова Л.С. 2005. Поликомпонентные продукты питания на основе рыбного сырья. М.: Изд-во ВНИРО. 175 с.
- Антипова Л.В. 2014. Современные методы исследования сырья и продуктов животного происхождения. Воронеж.: Воронежский ЦНТИ — филиал ФГБУ «РЭА» Минэнерго России. 531 с.
- Антипова Л.В., Сторублевцев С.А. 2010. Биотехнология коллагеновых пищевых ингредиентов // Мясная индустрия. № 6. С. 16–18.
- Байдалинова Л.С., Лысова С.А., Мезенова О.Я., Сергеева Н.Т., Слуцкая Т.Н., Степанцова Г.Е. 2006. Биотехнология морепродуктов. М.: Мир. 560 с.
- Бредихина О.В., Бредихин С.А., Новикова М.В. 2009. Научные основы производства рыбопродуктов. М.: КолосС. 152 с.
- Зарубин Н.Ю., Бредихина О.В., Семёнов Г.В., Краснова И.С. 2016. Получение сухих высококачественных рыбных гидролизатов с использованием вакуумной сублимационной сушки // Вестник АГТУ: серия Рыбное хозяйство. № 3. С. 138–144.
- Зарубин Н.Ю., Литвинова Е.В., Фролова Ю.В., Бредихина О.В. 2016. Новые данные об использовании коллагеновых гидролизатов в технологии рыбных полуфабрикатов // Пищевая промышленность. № 12. С. 21–24.

- Зарубин Н.Ю., Фролова Ю.В., Бредихина О.В.* 2017. Разработка многофункционального комплекса на основе сырья животного и растительного происхождения для использования в технологии рыбных полуфабрикатов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. Том 7. № 1. С. 119–126.
- Землякова Е.С., Мезенова О.Я.* 2011. Биологически активные композиции остеотропного и хондропротекторного действия на основе вторичного сырья гидробионтов. Калининград: КГТУ. 169 с.
- Кильмаев Р.Г., Разумовская Р.Г.* 2007. Исследования ферментативного гидролиза малоценного рыбного сырья в технологии получения белковых продуктов // Вестник АГТУ. Сер.: Рыбное хозяйство. № 3. С. 120–125.
- Лагуткина Л.Ю., Лагуткин О.Ю.* 2011. Аквакультура: приоритеты, ресурсы, технологии // Рыболовство и рыбное хозяйство. № 3. С. 49–56.
- Обзор рынка рыбы по состоянию на 12.10.2018 г.* Доступно через: <http://www.vniro.ru/ru/izdatelstvo/periodicheskie-izdaniya/trudy-vniro/trebovaniya-k-iformleniyu-statej>. 29.03.2019.
- Цибизова М.Е., Разумовская Р.Г., Као Тхи Хуе.* 2011. Практические аспекты получения структурообразователей из коллагенсодержащего рыбного сырья // Вестник АГТУ: Сер.: Рыбное хозяйство. 2011. № 1. С. 145–151.
- Ярцева Н.В., Долганова Н.В.* 2011. Изучения возможности улучшения качества рыбного фарша путём промывания органическими кислотами // Вестник АГТУ. Сер.: Рыбное хозяйство. № 1. С. 158–164.
- Aberoumand A.* 2011 Isolation of collagen from some fishes skins in Iran // J. of Agricultural Technology. Vol. 7(3). P. 783–788.
- Hashim, P., Mohd Ridzwan, M.S., Bakar, J., Mat Hashim, D.* 2015. Collagen in food and beverage industries // International Food Re-search J. № 1. P. 1–8.
- Fengxiang Zhang, Anning Wang, Zhihua Li, Shengwen He1, Lijun Shao1.* 2011. Preparation and Characterisation of Collagen from Freshwater Fish Scales // Food and Nutrition Sciences. № 2. P. 818–823.
- Zainol, Izzati H, Hanim H.* 2017. Low Molecular Weight Collagen from Ti-lapia Fish Scales for Potential Cosmetic Application / Der Pharma Chemica. № 9(7). P. 108–114.

Поступила в редакцию 29.03.2019 г.
Принята после рецензии 16.04.2019 г.

Aquatic bioresources processing technologies

Development of complex technology of processing of organic waste of fish processing enterprises on collagen- containing hydrolysates for food purposes

O.V. Bredikhina, N. Yu. Zarubin

Russian Federal Research Institute of Fisheries and Oceanography (FSBSI «VNIRO»), Moscow

Recently, there has been a problem associated with the limited resources of animal protein, in this regard, one of the promising directions is the effective and rational use of raw materials of animal origin, improvement of methods of its processing, storage and transportation, as well as the introduction of resource-saving and waste-free technologies. Technologies that allow the maximum use of natural raw materials are particularly developed. The paper investigates the issues of rational use in the food industry of organic fish processing plants — fish skin containing valuable protein — collagen, and proposes a technology for producing collagen-containing hydrolysates on its basis, due to biotechnological treatment with the enzyme preparation “Collagenase” together with a solution of citric acid and subsequent sublimation drying. The results of the assessment of the quality level of collagen-containing hydrolysates from the skin of sockeye (*Oncorhynchus nerka*), cod (*Gadus morhua*) and chum (*Oncorhynchus keta*) are presented. The developed technology makes it possible to obtain hydro-lysates with higher organoleptic characteristics with the content of collagen fiber fragments, which can be used as structure-forming agents in the production of food products.

Keywords: fish skin, enzyme preparation, enzymatic hydrolysis, collagen-holding hydrolysate.

REFERENCES

- Abramova L.S.* 2005. Polikomponentnye produkty pitaniya na osnove rybnogo syr'ya [Multi-component food products based on fish raw materials]. M.: Izd-vo VNIRO. 175 s.
- Antipova L.V.* 2014. Sovremennye metody issledovaniya syr'ya i produktov zhivotnogo proiskhozhdeniya [Modern methods of research of raw materials and products of animal origin]. Voronezh.: Voronezhskij CNTI — filial FGBU «REHA» Minehnergo Rossii. 531 s.
- Antipova L.V., Storablevcev S.A.* 2010. Biotekhnologiya kollageno-vyh pishchevyh ingredientov [Biotechnology of collagen food ingredients] // *Myasnaya industriya*. № 6. S. 16–18.
- Bajdalinova L.S., Lysova S.A., Mezenova O. Ya., Sergeeva N.T., Slutskaya T.N., Stepanova G.E.* 2006. Biotekhnologiya moreproduktov [Biotechnology of seafood]. M.: Mir. 560 s.
- Bredikhina O.V., Bredihin S.A., Novikova M.V.* 2009. Nauchnye osnovy proizvodstva ryboproduktov [The scientific basis of fish production]. M.: Kolos. 152 s.
- Zarubin N. Yu., Bredikhina O.V., Semyonov G.V., Krasnova I.S.* 2016. Poluchenie suhih vysokokachestvennyh rybnyh gidrolizatov s ispol'zovaniem vakuumnoj sublimacionnoj sushki [Production of high-quality dry fish hydrolysates using vacuum freeze drying] // *Vestnik AGTU: seriya rybnoe ho-zyajstvo*. № 3. S. 138–144.
- Zarubin N. Yu., Litvinova E.V., Frolova Yu.V., Bredikhina O.V.* 2016. Novye dannye ob ispol'zovanii kollagenovyh gidrolizatov v tekhnologii rybnyh polufabrikatov [New data on the use of collagen hydrolysates in the technology of fish semi-finished products] // *Pishchevaya promyshlennost'*. № 12. S. 21–24.
- Zarubin N. Yu., Frolova Yu.V., Bredikhina O.V.* 2017. Razrabotka mnogofunktional'nogo kompleksa na osnove

- syř'ya zhivotnogo i rastitel'nogo proiskhozhdeniya dlya ispol'zovaniya v tekhnologii rybnyh polufabrikatov [The development of multifunctional complex on the basis of raw materials of animal and vegetable origin for use in the technology of fish-lafabrica] // *Izvestiya vuzov. Prikladnaya himiya i biotekhnologiya*. Tom 7. № 1. S. 119–126.
- Zemlyakova E.S., Mezenova O.Ya.* 2011. Biologicheski aktivnye kompozicii osteotropnogo i hondroprotektornogo dejstviya na osnove vtorichnogo syř'ya gidrobiontov [Biologically active compositions of osteotropic and chondroprotective action on the basis of secondary raw materials of hydrobionts]. Kaliningrad: KGTU. 169 s.
- Kil'maev R.G., Razumovskaya R.G.* 2007. Issledovaniya fermentativnogo gidroliza malocennogo rybnogo syř'ya v tekhnologii polucheniya belkovyh produktov [Studies of enzymatic hydrolysis of low-value fish raw materials in the technology of protein products] // *Vestnik AGTU*. Ser: Rybnoe hozyajstvo. № 3. S. 120–125.
- Lagutkina L. Yu., Lagutkin O. Yu.* 2011. Akvakul'tura: priority, resursy, tekhnologii [Aquaculture: priorities, resources, technologies] // *Rybolovstvo i rybnoe hozyajstvo*. № 3. S. 49–56.
- Obzor rynka ryby po sostoyaniyu na 12.10.2018 g.* [Fish market overview as of 12.10.2018]. Accessible via: <http://www.vniro.ru/ru/izdatelstvo/periodicheskie-izdaniya/trudy-vniro/trebovaniya-k-oformleniyu-statej>. 29.03.2019.
- Cibizova M.E., Razumovskaya R.G., Kao Thi Hue.* 2011. Prakticheskie aspekty polucheniya strukturoobrazovatelej iz kollagensoderzhashchego rybnogo syř'ya [Practical aspects of obtaining structure-forming agents from collagen-containing fish raw materials] // *Vestnik AGTU*: Ser: Rybnoe hozyajstvo. 2011. № 1. S. 145–151.
- Yarceva N.V., Dolganova N.V.* 2011. Izucheniya vozmozhnosti uluchsheniya kachestva rybnogo farsha putyom promyvaniya organicheskimi kislotami [Studying the possibility of improving the quality of minced fish by washing with organic acids] // *Vestnik AGTU*. Ser: Rybnoe hozyajstvo. № 1. S. 158–164.
- Aberoumand A.* 2011 Isolation of collagen from some fishes skins in Iran // *J. of Agricultural Technology*. Vol. 7(3). P. 783–788.
- Hashim, P., Mohd Ridzwan, M.S., Bakar, J., Mat Hashim, D.* 2015. Collagen in food and beverage industries // *International Food Re-search J.* № 1. P. 1–8.
- Fengxiang Zhang, Anning Wang, Zhihua Li, Shengwen He1, Lijun Shao1.* 2011. Preparation and Characterisation of Collagen from Freshwater Fish Scales // *Food and Nutrition Sciences*. № 2. P. 818–823.
- Zainol, Izzati H, Hanim H.* 2017. Low Molecular Weight Collagen from Ti-lapia Fish Scales for Potential Cosmetic Application / *Der Pharma Chemica*. № 9(7). P. 108–114.

TABLE CAPTIONS

Table 1. Physico-chemical, functional-technological and rheological properties of the studied fish skin

Table 2. Molecular weight of the proteins in the fish skin and collagen hydrolysates based on it

Table 3. The chemical composition of freeze-dried collagen hydrolysates from fish skin

Table 4. Functional and technological properties of freeze-dried (dry) CHSF

FIGURE CAPTIONS

Fig. 1. Chemical composition of fish skin

Fig. 2. Profilogram of CHSF aroma before and after treatment with an aqueous solution containing 0.3% to the weight of citric acid hydrolysate (c. a. s.)

Fig. 3. Technological scheme for the production of collagen-containing hydrolysates from fish skin