

Денис Владимирович Полещук¹, Лев Юрьевич Подленный²,
Светлана Николаевна Максимова^{3✉}, Владимир Владимирович Волков⁴,
Наталья Сергеевна Калинина⁵

^{1,2,3}Дальневосточный государственный технический рыбохозяйственный университет, Владивосток, Россия

^{4,5}Калининградский государственный технический университет, Калининград, Россия

¹tym1988@mail.ru

²podlenn123@mail.ru

³maxsvet28@mail.ru

⁴vladimir.volkov@klgtu.ru

⁵natalya.kalinina@klgtu.ru

БИОПОТЕНЦИАЛ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ ИКОРНОГО ПРОИЗВОДСТВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ ЦЕННОЙ БЕЛКОВОЙ ПРОДУКЦИИ

Цель исследования – обоснование целесообразности использования отходов икорного производства, образующихся при переработке лососевых, для получения биологически ценной продукции с легкоусвояемым белком путем гидротермического воздействия на вторичное сырье. Задачи: обосновать выбор отходов, образующихся при пробивке ястыков тихоокеанских лососевых видов рыб, как ценного вторичного сырья; определить его биотехнологический потенциал; обосновать целесообразность использования термогидролиза для получения биологически ценного белкового продукта из отходов икорного производства. Материал исследования – отходы икорного производства, образующиеся и собранные при пробивке ястыков кеты в августе 2022 г. на рыбоперерабатывающем предприятии, расположенном в Хабаровском крае. Отбор проб сырья и подготовку их к анализу проводили по стандартным методикам (ГОСТ 31339-2006, ГОСТ 7631-2008). Определение общего химического состава осуществляли по ГОСТ 7636-85 «Рыба, морские млекопитающие, морские беспозвоночные и продукты их переработки. Методы анализа». Аминокислотный состав белков определяли методом капиллярного электрофореза на приборе «Капель-105». Фракционный состав протеинов определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с колонкой Phenomenex (Yarra 3uSEC = 2 000). Исследуемое вторичное сырье обладает высоким технологическим потенциалом за счет наличия в нем белков, в т. ч. и коллагена. Наличие коллагена в отходах икорного производства не постоянно и может варьироваться в зависимости от многих факторов. Для получения биологически доступного белка предложено использование барометрической обработки вторичного сырья при температуре 130 °С. В результате термогидролиза получено две фракции: водорастворимая белковая в количестве 39,2 % от общей массы и осадочная, представляющая смесь нерастворимых минеральных веществ и белков. Водорастворимый белковый гидролизат высушен лиофильным способом и проанализирован на наличие биологически ценных низкомолекулярных белковых веществ. Сухой белковый гидролизат содержал 80,3 % белка и 30,61 % биологически ценных низкомолекулярных пептидов с молекулярной массой менее 10 кДа.

Ключевые слова: вторичное сырье, отходы от пробивки икры, коллаген, термогидролиз, биологическая ценность, низкомолекулярные пептиды

Для цитирования: Биопотенциал вторичного сырья икорного производства для получения биологически ценной белковой продукции / Д.В. Поleshchuk [и др.] // Вестник КрасГАУ. 2023. № 3. С. 167–173. DOI: 10.36718/1819-4036-2023-3-167-173.

Denis Vladimirovich Poleshchuk¹, Lev Yurievich Podlenny², Svetlana Nikolaevna Maksimova³✉, Vladimir Vladimirovich Volkov⁴, Natalia Sergeevna Kalinina⁵

^{1,2,3}Far Eastern State Technical Fisheries University, Vladivostok, Russia

^{4,5}Kaliningrad State Technical University, Kaliningrad, Russia

¹tym1988@mail.ru

²podlenn123@mail.ru

³maxsvet28@mail.ru

⁴vladimir.volkov@klgtu.ru

⁵natalya.kalinina@klgtu.ru

SECONDARY RAW MATERIAL OF CAVIAR PRODUCTION BIOPOTENTIAL TO OBTAIN BIOLOGICALLY VALUABLE PROTEIN PRODUCTS

The purpose of the study is to substantiate the feasibility of using caviar production waste generated during salmon processing to obtain biologically valuable products with easily digestible protein by hydrothermal impact on secondary raw materials. Objectives: to substantiate the choice of waste generated during the punching of ovaries of Pacific salmon species as a valuable secondary raw material; to determine its biotechnological potential; to substantiate the expediency of using thermohydrolysis to obtain a biologically valuable protein product from caviar production waste. The material of the study is caviar processing by-products generated and collected during the punching of chum salmon ovaries in August 2022 at a fish processing plant located in the Khabarovsk Region. Sampling of raw materials and their preparation for analysis was carried out according to standard methods (GOST 31339-2006, GOST 7631-2008). The determination of the general chemical composition was carried out according to GOST 7636-85 Fish, marine mammals, marine invertebrates and products of their processing. Methods of Analysis. The amino acid composition of proteins was determined by capillary electrophoresis on a Kapel-105 device. The fractional composition of proteins was determined by high performance liquid chromatography with a Phenomenex column (Yarra 3uSEC = 2000). The investigated secondary raw materials have a high technological potential due to the presence of proteins in it, including collagen. The presence of collagen in caviar processing by-products is not constant and can vary depending on many factors. To obtain a biologically available protein, it was proposed to use barometric processing of secondary raw materials at a temperature of 130 °C. As a result of thermal hydrolysis, two fractions were obtained: water-soluble protein in the amount of 39.2 % of the total mass and sediment, which is a mixture of insoluble minerals and proteins. The water-soluble protein hydrolyzate was freeze-dried and analyzed for the presence of biologically valuable low molecular weight protein substances. The dry protein hydrolyzate contained 80.3 % protein and 30.61 % biologically valuable low molecular weight peptides with a molecular weight of less than 10 kDa.

Keywords: secondary raw materials, caviar processing by-products, collagen, thermal hydrolysis, biological value, low molecular weight peptides

For citation: Secondary raw material of caviar production biopotential to obtain biologically valuable protein products / D.V. Poleshchuk [et al.] // Bulliten KrasSAU. 2023;(3): 167–173. (In Russ.). DOI: 10.36718/1819-4036-2023-3-167-173.

Введение. Российская Федерация обладает значительным потенциалом для конкуренции на мировом рынке биологически ценной продукции из водных биологических ресурсов, поскольку линия морского побережья страны имеет протяженность около 60 тыс. км. Как следует из мате-

риалов к заседанию коллегии Федерального агентства по рыболовству РФ, результаты поступления финансовых средств в бюджет государства от предприятий рыбной отрасли составили в 2021 г. 69 710 млн руб., тогда как в 2015 г. эта сумма составляла всего 17 607 млн руб. Соглас-

но мониторинговым данным, за последние пять лет в среднем доля водных биологических ресурсов, добытых на Дальнем Востоке, составила около 70 % от общего их улова. Наиболее массовыми промысловыми видами водных биоресурсов в Дальневосточном бассейне являются тресковые, лососевые, сельдевые виды рыб. При этом тихоокеанские лососевые по объему вылова за последние пять лет трижды выходили на второе место [1].

Вместе с тем рыбная отрасль связана с неизбежным образованием и накоплением отходов. При этом переработка вторичного сырья позволяет не только решать экологические и экономические задачи, стоящие перед рыбоперерабатывающими предприятиями, но и получать биологически ценную продукцию, богатую биологически активными веществами.

Из лососевых видов рыб традиционно производят широкий ассортимент разнообразной пищевой и биологически активной продукции. Наиболее ценным продуктом переработки лососевых является икра. Однако известно, что при производстве зернистой лососевой икры остаются отходы, которые, как правило, подвергаются утилизации. Согласно нормам выхода ястыков и зернистой икры для Дальневосточного региона, количество отходов при производстве икры из тихоокеанских лососевых составляет для большинства районов вылова в зависимости от типа пробивки ястыков от 16,5 до 36,3 % [2], что является значительным количеством в производственных масштабах и подтверждает целесообразность рационального использования отходов икорного производства.

Одним из важных компонентов рыбных отходов, в т. ч. и икорного производства, является коллаген. Преобладание коллагена в рыбных продуктах отмечено многими учеными. По данным Всемирной организации здравоохранения биологически активные добавки на основе рыбного коллагена с успехом используются при лечении атеросклероза, остеохондроза [3, 4].

К ценным соединениям белковой природы относятся пептиды, низкомолекулярные представители которых обладают выраженным фармакологическим влиянием на организм. Пептиды входят во все структурные компоненты клеток организма человека, выполняют ферментативные и гормональные функции, влияют на про-

цессы жизнедеятельности и функционирование отдельных органов и тканей [5].

В настоящее время особенно актуальными становятся отечественные исследования по поиску новых источников коллагена и низкомолекулярных пептидов, а также разработки технологий биологически активной продукции, в т. ч. из вторичного рыбного сырья.

Одним из способов получения и извлечения продуктов распада белков является гидротермическое воздействие на сырье. Термогидролиз позволяет быстро и достаточно просто получить продукты деструкции коллагеновых белков с минимальным содержанием жира, что и обуславливает целесообразность его применения при переработке коллагенсодержащих отходов икорного производства [6].

Цель исследования – обоснование целесообразности использования отходов икорного производства, образующихся при переработке лососевых, для получения биологически ценной продукции с легкоусвояемым белком путем гидротермического воздействия на вторичное сырье.

Задачи: обосновать выбор отходов, образующихся при пробивке ястыков тихоокеанских лососевых видов рыб, как ценного вторичного сырья; определить его биотехнологический потенциал; обосновать целесообразность использования термогидролиза для получения биологически ценного белкового продукта из отходов икорного производства.

Материалы и методы. Основным материалом исследования послужили отходы икорного производства, образующиеся и собранные при пробивке ястыков кеты в августе 2022 г. на рыбоперерабатывающем предприятии, расположенном в Хабаровском крае.

Отбор проб сырья и подготовку их к анализу проводили по стандартным методикам (ГОСТ 31339-2006, ГОСТ 7631-2008).

Определение общего химического состава осуществляли по ГОСТ 7636-85 «Рыба, морские млекопитающие, морские беспозвоночные и продукты их переработки. Методы анализа».

Аминокислотный состав белков определяли методом капиллярного электрофореза на приборе «Капель-105». Метод основан на проведении кислотного гидролиза образцов, разделении, идентификации и определении массовой доли аминокислот методом капиллярного электрофореза.

Фракционный состав протеинов определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с колонкой Phenomenex (Yaга 3uSEC = 2 000). Сущность метода заключается в разбавлении и фильтровании пробы образцов, разделении на фракции и идентификации средней молекулярной массы фракций на приборе UV-Detektor с диаметром нанопористого фильтра 214 нм. С помощью молекулярного стандарта коррелировалось время выхода молекул.

Статистическую обработку данных проводили стандартным методом оценки результатов испытаний для малых выборок. Цифровые величины представляют собой арифметические средние, надежность которых $P = 0,95$, доверительный интервал $(\Delta) \pm 10 \%$.

В экспериментальных исследованиях использовали следующее оборудование: термореактор лабораторный PT-5 с мешалкой и нагревом/охлаждением, центрифугу Megafuge 1.0R, декантер (разделительную воронку), роторный испаритель UL-2000E, лиофильную установку Martin Christ Alpha 1-2.

Результаты и их обсуждение. Экспериментально установлено, что отходы икорного производства, образующиеся при пробивке ястыков кеты, представляют собой сырье с содержанием белка около 20 %. Белковая составляющая исследуемого вторичного сырья имеет специфический состав, в данном сырье содержится значительное количество соединительной ястычной ткани, величина которого колеблется в зависимости от вида рыбы, состояния ее до обработки, типа используемого оборудования, на котором осуществляют пробивку ястыков. Чем меньше икринок попадает в отходы, тем выше содержание коллагена в белковой составляющей отходов.

При обосновании режимов термогидролиза учитывали опыт проведенных ранее исследований, в т. ч. и собственных [7, 8], который показал, что рациональная величина температурного режима при проведении термолиза отходов от переработки водных биоресурсов – 130 °С, а продолжительности – 60 мин. Такие данные обусловлены возможностью получения наибольшего выхода белкового гидролизата при гидротермической деструкции.

При этом для максимального отделения жира осуществляли барометрическую обработку с

водой при изменении давления в диапазоне от 0,15 до 0,20 Мпа.

Технологический процесс термогидролиза отходов икорного производства осуществляли следующим образом. Предварительно измельченное сырье смешивали с водой при соотношении 2:1 и направляли в гидролизатор. Температура в рубашке аппарата – 160 °С (в продукте соответственно – 130 °С). Процесс происходил при постоянном перемешивании. Выгруженную из аппарата массу, представленную двумя фракциями (рис. 1, а), охлаждали до 60 °С и центрифугировали при 3 900 об/мин, далее разделяли на водорастворимую протеиновую (верхнюю) и нерастворимую осадочную (нижнюю) фракции в делительной воронке (рис. 1, б). Следует отметить, что при этом количество отделенного жира было очень незначительное – около 2 % (рис. 1, в).

Протеиновая водорастворимая фракция составляла 39,2 % от общей массы полученного гидролизата и содержала 7,6 % сухих веществ. В связи с чем данный протеиновый гидролизат перед сушкой направляли на роторный испаритель для предварительного концентрирования сухих веществ до 12 % (оптимального количества влаги для последующей сушки).

Далее протеиновую фракцию сушили при температуре минус 55 °С на лиофильной сушилке. Лيوфильный способ обезвоживания белкового гидролизата позволяет максимально сохранить образовавшиеся водорастворимые продукты гидролиза белка (пептиды, аминокислоты), обуславливающие их высокую биологическую ценность.

Выход белкового гидролизата от массы исходного сырья составил около 5 %, содержание влаги в нем – 10,7 %. На рисунке 1, г, представлен высушенный гидролизат, который характеризовался бежево-серым цветом, нейтральным запахом, не свойственным рыбному сырью, и солоноватым приятным вкусом.

Конечный продукт возможно позиционировать как белковый, содержание белка в нем достигло 80,3 %.

Результаты исследования аминокислотного состава белка полученного гидролизата представлены в таблице.

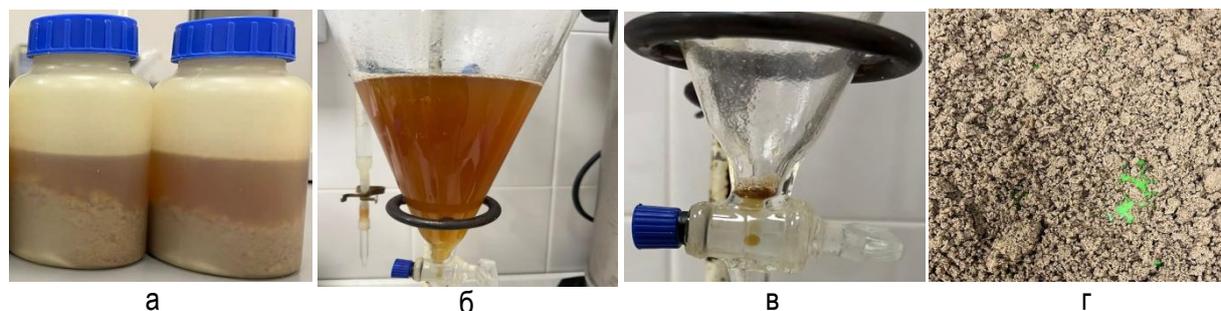


Рис. 1. Этапы технологического процесса термогидролиза отходов икорного производства: а – гидролизат, полученный в результате термогидролиза; б – водорастворимая фракция белкового гидролизата; в – жир, отделившийся после гидролиза в результате разделения фракций; г – высушенный белковый водорастворимый гидролизат

Содержание аминокислот в белке гидролизата и эталонном белке

| Аминокислота | Содержание аминокислот в белке гидролизата, г/100 г белка | Содержание аминокислот в эталонном белке (ФАО/ВОЗ), г/100 г белка |
|-----------------------------------|---|---|
| Thr (Треонин) | 2,45 | 2,5 |
| Ley (Лейцин) | 3,12 | 6,1 |
| Ile (Изолейцин) | 1,32 | 3,0 |
| Val (Валин) | 1,68 | 4,0 |
| Lys (Лизин) | 4,08 | 4,8 |
| Met (Метионин)+ Cys (Цистеин) | 2,59 | 2,3 |
| Tyr (Тирозин) + Phe (Фенилаланин) | 2,38 | 4,1 |
| Сумма незаменимых аминокислот | 17,62 | – |
| His (Гистидин) | 1,25 | – |
| Arg (Аргинин) | 4,18 | – |
| Ser (Серин) | 4,73 | – |
| Glu (Глутаминовая кислота) | 12,60 | – |
| Gly (Глицин) | 8,72 | – |
| Ala (Аланин) | 4,51 | – |
| Asp (Аспарагиновая кислота) | 9,46 | – |
| Pro (Пролин) | 4,56 | – |
| Сумма заменимых аминокислот | 50,01 | – |

Как видно из представленных результатов, незаменимые аминокислоты в гидролизате составляют 17,62 г в 100 г белка. Преобладающими среди них являются метионин с цистеином, лизин и треонин, которые близки по содержанию в эталонном белке.

Заменимых аминокислот в 100 г белка содержится 50,01 г, т. е. больше в 2,8 раза, чем незаменимых аминокислот, что объясняется наличием значительного количества соединительной коллагенсодержащей ткани в исследуемом материале. Глутаминовой и аспарагиновой кислот, а также глицина в белке гидролизата содержится больше других заменимых аминокислот. Превалирующей аминокислотой

является глутаминовая кислота, которая составляет более 25 % от общей суммы заменимых аминокислот.

Оценка аминокислотного состава белковой составляющей гидролизата, полученного путем термогидролиза из отходов икорного производства, показала, что полученный белковый продукт характеризуется высоким содержанием отдельных биологически ценных незаменимых и заменимых аминокислот с преобладанием последних.

На рисунке 2 представлены результаты исследования молекулярно-массового распределения частиц в белковой фракции гидролизата.

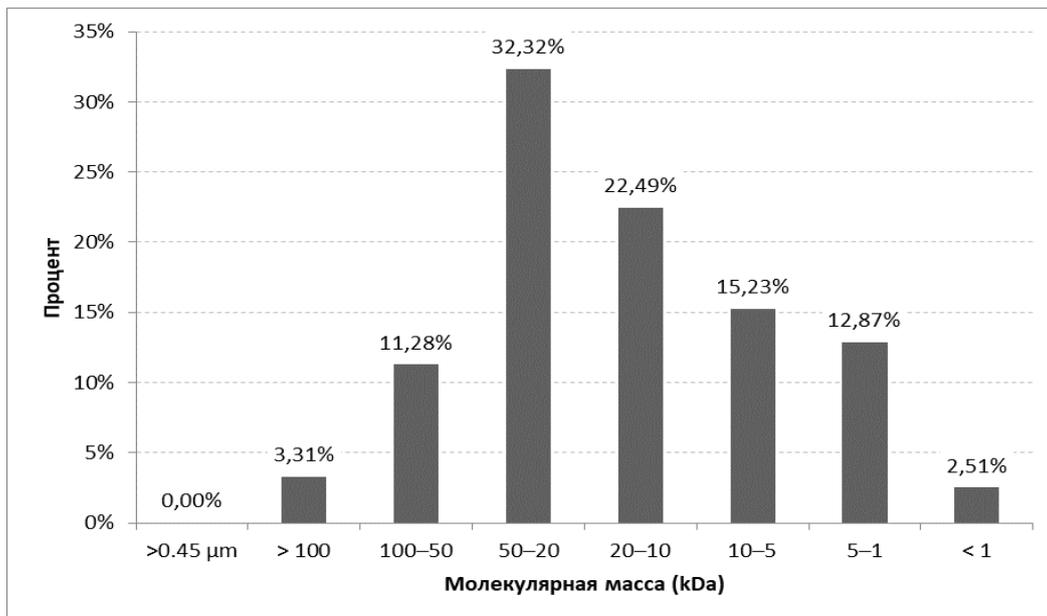


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение частиц в белковой фракции гидролизата

Как видно из рисунка 2, содержание биологически активных низкомолекулярных пептидов в белковом продукте составило 30,61 %. Данный факт подтверждает биологическую ценность белкового гидролизата.

Полученный биологически ценный белковый продукт может быть использован как биодобавка для обогащения пищевых продуктов функциональной направленности и лечебно-профилактического действия, поскольку доля низкомолекулярных пептидов с молекулярной массой менее 10 кДа, как показал анализ фракционного состава протеинов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, составила 30,61 % от общего количества белковой составляющей.

Вторая осадочная фракция, представляющая собой смесь нерастворимых минеральных соединений и белков, может быть использована на кормовые цели.

Заключение. В результате проведенных исследований обоснован выбор тихоокеанских лососей как массовых промысловых видов водных биологических ресурсов на Дальнем Востоке. Осуществлена оценка объема неиспользуемых отходов, образующихся при производстве икорной продукции, которые подвергаются утилизации. Количество отходов после пробивки ястыков лососевых рыб может составлять от 16,5 до 36,3 %. При этом данное вторичное сырье обладает определенным биопотенциалом, который прежде всего определяется наличием в нем белковой со-

ставляющей, в т. ч. коллагена. Для получения биологически доступных и полезных для здоровья человека белковых веществ целесообразно применение гидротермического воздействия на вторичное сырье. В результате термогидролиза получен сухой водорастворимый белковый гидролизат, содержащий 80,3 % белка и 30,61 % биологически ценных низкомолекулярных пептидов с молекулярной массой менее 10 кДа.

Список источников

1. Федеральное агентство по рыболовству. Коллегия Росрыболовства. Материалы коллегии. URL: <https://fish.gov.ru/about/kollegiya-rosrybolovstva> (дата обращения: 26.10.2022).
2. Нормы выхода ястыков и зернистой икры тихоокеанских лососей Дальневосточного бассейна. Владивосток: ТИПРО, 2021. 20 с.
3. Макарова Е.Л., Петракова И.В. Структурно-функциональные свойства коллагена рыб и крупного рогатого скота // Заметки ученого. 2019. № 8 (42). С. 32–34.
4. Антипова Л.В. Коллагены: источники, свойства, применение. Воронеж: ВГУИТ, 2014. 512 с.
5. Хавинсон В.Х., Умнов Р.С., Линькова Н.С. Молекулярно-клеточные механизмы пептидергической регуляции функций мозга. М.: Наука, 2018. 222 с.

6. Инновационные пищевые биотехнологии водных биологических ресурсов / О.Я. Мезенова [и др.]. Калининград: КГТУ, 2021. 323 с.
7. Исследования различных способов гидролитического процесса вторичного рыбного сырья консервного производства / А. Хеллинг [и др.] // Вестник Международной академии холода. 2016. № 1. С. 3–8. DOI: 10.21047/1606-4313-2016-16-1-3-8.
8. Шадрина Е.В., Максимова С.Н., Горячева Е.Д. Ферментативный и комбинированный способы гидролиза как основа технологии кормовых добавок из морских звезд // Пищевая промышленность. 2019. № 8. С. 62–65. DOI: 10.24411/0235-2486-2019-10127.
3. Makarova E.L., Petrakova I.V. Strukturno-funkcional'nye svojstva kollagena ryb i krupnogo rogatogo skota // Zametki uchenogo. 2019. № 8 (42). S. 32–34.
4. Antipova L.V. Kollageny: istochniki, svojstva, primenenie. Voronezh: VGUI, 2014. 512 s.
5. Havinson V.H., Umnov R.S., Lin'kova N.S. Molekulyarno-kletochnye mehanizmy peptidegicheskoy regulyacii funkcij mozga. M.: Nauka, 2018. 222 s.
6. Innovacionnye pischevye biotehnologii vodnyh biologicheskikh resursov / O.Ya. Mezenova [i dr.]. Kaliningrad: KGTU, 2021. 323 s.
7. Issledovaniya razlichnyh sposobov gidroliticheskogo processa vtorichnogo rybnogo syr'ya konservnogo proizvodstva / A. Heling [i dr.] // Vestnik Mezhdunarodnoj akademii holoda. 2016. № 1. S. 3–8. DOI: 10.21047/1606-4313-2016-16-1-3-8.

References

1. Federal'noe agentstvo po rybolovstvu. Kollegiya Rosrybolovstva. Materialy kollegii. URL: <https://fish.gov.ru/about/kollegiya-rosrybolovstva> (data obrascheniya: 26.10.2022).
2. Normy vyhoda yastykov i zernistoj ikry tihookeanskikh lososej Dal'nevostochnogo bassejna. Vladivostok: TINRO, 2021. 20 s.
8. Shadrina E.V., Maksimova S.N., Goryacheva E.D. Fermentativnyj i kombinirovannyj sposoby gidroliza kak osnova tehnologii kormovyh dobavok iz morskikh zvezd // Pischevaya promyshlennost'. 2019. № 8. S. 62–65. DOI: 10.24411/0235-2486-2019-10127.

Статья принята к публикации 09.03.2023 / The article accepted for publication 09.03.2023.

Информация об авторах:

Денис Владимирович Полещук¹, доцент кафедры технологии продуктов питания, кандидат технических наук, доцент

Лев Юрьевич Подленный², аспирант кафедры технологии продуктов питания

Светлана Николаевна Максимова³, заведующая кафедрой технологии продуктов питания, доктор технических наук, профессор

Владимир Владимирович Волков⁴, директор Центра передовых технологий использования белков

Наталья Сергеевна Калинина⁵, заведующая лабораториями кафедры пищевой биотехнологии

Information about the authors:

Denis Vladimirovich Poleshchuk¹, Associate Professor at the Department of Food Technology, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Lev Yurievich Podlenny², Postgraduate Student, Department of Food Technology

Svetlana Nikolaevna Maksimova³, Head of the Department of Food Technology, Doctor of Technical Sciences, Professor

Vladimir Vladimirovich Volkov⁴, Director of the Center for Advanced Technologies in the Use of Proteins

Natalia Sergeevna Kalinina⁵, Head of Laboratories, Department of Food Biotechnology

