

УДК 639.2639.2.068

БЕЗОТХОДНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ВТОРИЧНЫХ РЕСУРСОВ РЫБНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПИЩЕВЫХ ДОБАВОК С КАЛЬЦИЙ-ОБОГАЩАЮЩИМИ И ХОНДРОПРОТЕКТОРНЫМИ СВОЙСТВАМИ

©2013 А.И. Кириллов¹, А.А. Линчевская², Е.Э. Куприна¹

¹ОАО ГИПРОРЫБФЛОТ, г. Санкт-Петербург

²Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики. Институт холода и биотехнологий, г. Санкт-Петербург

Поступила 12.06.2013

В данной статье рассматривается комплексная безотходная технология переработки вторичных ресурсов рыбной промышленности, возможность повышения экологичности рыбоперерабатывающих производств за счет использования технологии переработки хрящекостных отходов.

Ключевые слова: электрохимический способ, переработка отходов рыбы на судах, минеральный преципитат, продукты гидролиза коллагена.

Концепция развития рыбного хозяйства Российской Федерации на период до 2020 г. определяет инновационный путь развития рыбохозяйственного комплекса, основанный на рациональном использовании биоресурсов, комплексной переработке сырья с использованием экологически безопасных технологий, совершенствовании методов хранения и транспортировки продукции.

Вторичные ресурсы рыбопереработки представляют значительную биологическую ценность и усилия многих отечественных и зарубежных ученых направлены на разработку рациональных технологий их использования с целью получения на их основе товарной продукции: пищевых, функциональных продуктов а так же медицинских препаратов биологически активных добавок (БАД). Существенную долю вторичных ресурсов составляют отходы от разделки рыбы. Максимальное количество отходов образуется при разделке на филе. Предприятия рыбоперерабатывающей промышленности все чаще отдают предпочтение глубокой разделке рыбы до филе, при которой образуется до 40% отходов [1]. Эти отходы содержат большое количество костной ткани и представляют из себя хребтовые кости с прирезами мышечной ткани, головы, плавниковые и хвостовые окончания.

Основным направлением использования данного вида отходов в настоящее время является их переработка на корм скоту. Такой подход не представляется рациональным, так как данный вид сырья позволяет получать из него дорогостоящие компоненты биопрепаратов с высокой добавочной стоимостью.

Кожа, голова и плавники рыб являются ценным источником белково-липидных компонентов, а костные ткани – поставщиками минеральных веществ [3].

Кириллов Александр Игоревич, бакалавр, научный сотрудник, e-mail: elkuprina@yandex.ru; *Линчевская Анастасия Александровна*, студент, e-mail: elkuprina@yandex.ru; *Куприна Елена Эдуардовна*, д.т.н., зав. лабораторией, e-mail: elkuprina@yandex.ru

Очевидно, что для рациональной переработки данного вида сырья необходимо создание экономически выгодной и экологически безопасной технологии его переработки для получения дорогостоящих биологически активных веществ: коллагена, глюкозамина, хондроитинсульфата, полиненасыщенных жирных кислот, фосфолипидов, минеральных преципитатов и др.

Ранее считалось что коллаген является неполноценным белком с низкой биологической ценностью, но в настоящее время эти воззрения были пересмотрены, так как появились исследования, доказывающие биологическую ценность пролина и оксипролина, содержащихся в коллагеновых белках в большом количестве (30% от общего количества аминокислот). Эти белки являются структурными компонентами суставной и сосудистой тканей человека и недостаток пролина и оксипролина способствует развитию заболеваний опорно двигательной и сердечно-сосудистой систем.

В таких тканях как кожа, кости, плавники, сосредоточена основная часть белков рыб коллагенового характера [4]. Коллаген – фибриллярный белок группы склеропротеинов. Содержание коллагена в отходах от разделки рыб составляет (в процентах на сырое вещество): в кожном покрове 3,1 – 5,3%, в плавательном пузыре 1,1 – 3,5%, в вязиге до 1,6%. Сухое вещество чешуи содержит до 30%, а кожный покров до 80% коллагена, что составляет около 90 % всех его белковых веществ [5,6].

Основным достоинством коллагена является отсутствие токсичности и канцерогенности, слабая антигенность, высокая механическая прочность, устойчивость к ферментам, регулируемая скорость лизиса в организме, способность образовывать комплексы с хондроитинсульфатами, глюкозамином и другими углеводами, стимуляция регенерации собственных тканей организма.

Совокупность этих свойств позволяет говорить о перспективности применения коллагенсодержащих продуктов в качестве компонентов функциональных продуктов питания.

Кости рыб содержат оптимальное с точки зрения соотношения минералов кальция, магния и фосфора. Кроме того, мукополисахариды, содержащиеся в хрящевой ткани рыб являются важнейшими метаболитами в процессах регенерации суставов человека.

В настоящее время существуют различные технологии экстрагирования нутриентов из отходов, большинство из которых предполагает обработку кислотами, щелочами, ферментами и органическими растворителями. Недостатком ферментативных способов является высокая стоимость, сложность и дороговизна эксплуатации оборудования ферментных производств. Недостатком кислотных и щелочных способов являются значительные экологические нагрузки на окружающую среду вследствие загрязнения промышленных стоков отработанными реактивами, а также высокая вредность и опасность для персонала при работе с концентрированными кислотами и щелочами.

Альтернативой перечисленным способам является электрохимическая технология переработки отходов, разработанная в ОАО «Гипрорыбфот» г. Санкт-Петербург, обладающая рядом существенных преимуществ: безотходность, экологическая безопасность, простота в эксплуатации, низкая стоимость оборудования, низкая себестоимость продукта, при высокой его рыночной цене.

Цель работы: разработать комплексную безотходную технологию переработки костнохрящевых отходов рыбной промышленности для получения пищевых добавок с кальций-обогащающими и хондропротекторными свойствами.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

В качестве объектов исследования были выбраны: отходы от разделки трески на филе, представляющие собой хребтовую кость с прирезами мяса и хвостовым плавником; кожа трески.

Треска атлантическая была выбрана как один из наиболее значимых для промысла видов рыб в Северо-Западном регионе. Отходы трески не содержали голов и внутренностей, так как данная технология предусматривает переработку сырья на пищевой белковый гидролизат и минеральный преципитат. Головы и внутренности содержат множество непригодных в пищу компонентов, и их целесообразнее использовать в производстве ферментов.

Кожа трески рассматривалась как отдельный вид вторичных ресурсов с целью выделения гидролизованного коллагена, который в дальнейшем может использоваться для приготовления БАД на основе переработанных хрящекостных отходов рыб.

Таблица 1. Физико-механические и биохимические свойства отходов от разделки гидробионтов

Наименование вида отходов	Влажность, %	Зола, %	Нобщ, %	Количество белка, %	Жир, %	Кислотное число, мг КОН / г жира
Отход трески	78,60	12,00	2,73	17,06	0,82	-
Отход скумбрии	64,45	9,60	2,29	14,31	17,06	12,63
Кожа	73,70	7,60	3,14	19,60	0,83	-

Таблица 2. Материальный баланс переработки отходов трески

	Исходное сырьё	Костный остаток	Белковый раствор
Масса в пересчете на 100г влажного сырья, г	100+5г NaCl	2,2	500
Содержание сухих веществ, %	23,6	65,9	5,43
Масса сухих веществ на 100г, г	28,6(23,6+5г NaCl)	1,45	27,15

Таблица 3. Материальный баланс переработки отходов скумбрии

	исходное сырьё	костный остаток	Белковый раствор	Жир
Масса в пересчете на 100г сырья, г	100	3	597	3
сухих веществ, %	34,67	41,65	6,10	100
сухих веществ пересчете на 100г сырья, г	40,67 (34,67+6г NaCl)	1,25	36,42	3

Определение рН католитов, анолитов и др. растворов проводилось по стандартной методике в соответствии с ГОСТ 7636-85.

Сухие вещества в гидролизатах определяли по ГОСТ 7636-85 на основании методики определения воды в гидролизатах. Сухие вещества в отходах и костном остатке определяли по ГОСТ 7636-85 на основании методики определения воды в фаршах.

Определение массовой доли золы проводилось

по стандартной методике в соответствии с ГОСТ 7636-85.

Количество общего азота и сырого протеина в белковых гидролизатах определяли по методу Кьельдаля на приборе Pertorp Analytical (Tecator AB) в соответствии с ГОСТ 7636-85.

Аминный азот в белковых концентратах определяли формольным титрованием в соответствии с ГОСТ 7636-85.

Общие липиды определяли весовым методом после экстракции по методу Сокслета в смеси растворителей хлороформ-метанол.

Для экстрагирования нутриентов были использованы электролизеры оригинальной конструкции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При разработке технологии был осуществлен поиск оптимальных параметров проведения технологических процессов: рН, типа и концентрации электролитов, степени диспергирования сырья, температуры, соотношения сырья растворитель и др. Была изучена зависимость содержания растворенных компонентов в водной фазе от времени экстрагирования (рис. 1).

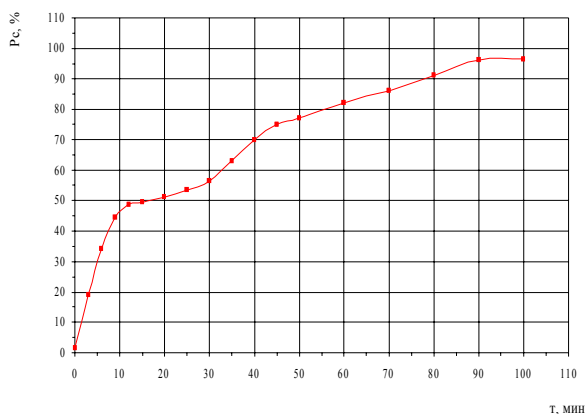


Рис. 1. Зависимость отношения (Pc) массы экстрагированных нутриентов к массе исходной навески (в пересчете на сухое вещество) от времени (t)

Как следует из данных рис. 1, скорость перехода нутриентов в раствор в зависимости от времени экстрагирования изменяется неравномерно. Можно выделить 2 этапа растворения: быстрый первый, длительность которого не превышает 10-15 мин (наблюдается набухание диспергированных отходов), и более медленный второй, завершающийся к 90-120 мин полным растворением частиц. Также были определены технологические параметры, обеспечивающие наибольшую степень экстрагирования белков (рН, температура, время) из сырья.

На основе ранее проведенных исследований [7] с учетом сведений о влиянии электрического поля продуктов электродных реакций и критериев эффективности экстрагирования нутриентов из сырья было установлено, что:

1) соотношение экстрагент: сырье должно быть минимальным, но при этом обеспечивать текучесть суспензии и исключать образование гидравлических пробок в трубопроводах и аппаратах, обычно оно составляет 1:4 - 1:6 в зависимости от вида сырья. В традиционных технологиях это соотношение определяется концентрацией экстрагента и видом сырья и доходит до 1:20. Интенсивность перешивания несущественно влияет на процесс экстрагирования белков, так как на первом этапе обработки он внутридиффузионный, а на втором, хотя и внешне-

кинетический, но лимитированный химической реакцией взаимодействия с экстрагентом;

2) степень диспергирования сырья до размера частиц $(3 - 5) \cdot 10^{-3}$ м, получаемая на типовом диспергирующем оборудовании, оказывается удовлетворительной. Хотя в соответствии с математической моделью из-за внутридиффузионного процесса экстрагирования его эффективность зависит от размера частиц, но из практических соображений большее измельчение не целесообразно из-за проблем на последующих стадиях фильтрования или центрифугирования.

3) в биодисперсию сырья необходимо добавлять электролит в концентрации 0,15-0,3N. Нижняя граница рекомендуемой концентрации обусловлена необходимостью обеспечения требуемого для рентабельного проведения процесса электролиза уровня электропроводности среды $0,5 - 1,0 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$, и ионной силы раствора (для облегчения процессов экстрагирования). Верхняя граница рекомендуемой концентрации электролитов оказывается ограничена снижением необходимого для проявления поляризации сырья уровня напряженности электрического поля равного 5 В/см и превышении значений ПДК электролитов в жидких белковых продуктах – 0,3N для NaCl и 0,03N для Na_2SO_4 . Использование других электролитов нецелесообразно из-за их низких ПДК. При получении жидких гидролизатов пищевого назначения в качестве электролита пригоден для использования только раствор NaCl, преимущественно 0,15N.

Технологическая схема переработки отходов от разделки гидробионтов электрохимическим способом разрабатывалась с учетом перечисленных положений (рис. 2). В качестве рациональных были выбраны следующие параметры переработки отходов: электрохимическую обработку следует осуществлять до $\text{pH} \geq 12,0 \pm 0,1$; температура нагрева белковой суспензии $85 \pm 5^\circ\text{C}$; время термостатирования составляет 30 мин. Сырье диспергировали до размера частиц $5 \cdot 10^{-3}$ м, смешивали с экстрагирующим раствором с гидромодулем 1:6. Выдерживали 30 мин при температуре 85°C , после чего разделяли на фильтре на белковый гидролизат и минеральный преципитат. Белковый гидролизат нейтрализовали соляной кислотой и высушивали методом распылительной сушки. Таким образом были получены продукты: минеральный преципитат, белковый гидролизат. Основные свойства полученных продуктов представлены в таблицах 4, 5, 6.

Из полученных данных можно сделать вывод о высокой степени экстрагирования белка из кости. Более 94% всех белков были экстрагированы из сырья. Это значительно повышает усвояемость минеральных компонент кости за счет разрушения оссеин-гликанового комплекса. Результаты исследования состава полученных продуктов позволяют говорить о пригодности их использования в составе пищевых добавок и БАД кальцийобогащающего и хондропротекторного действия.

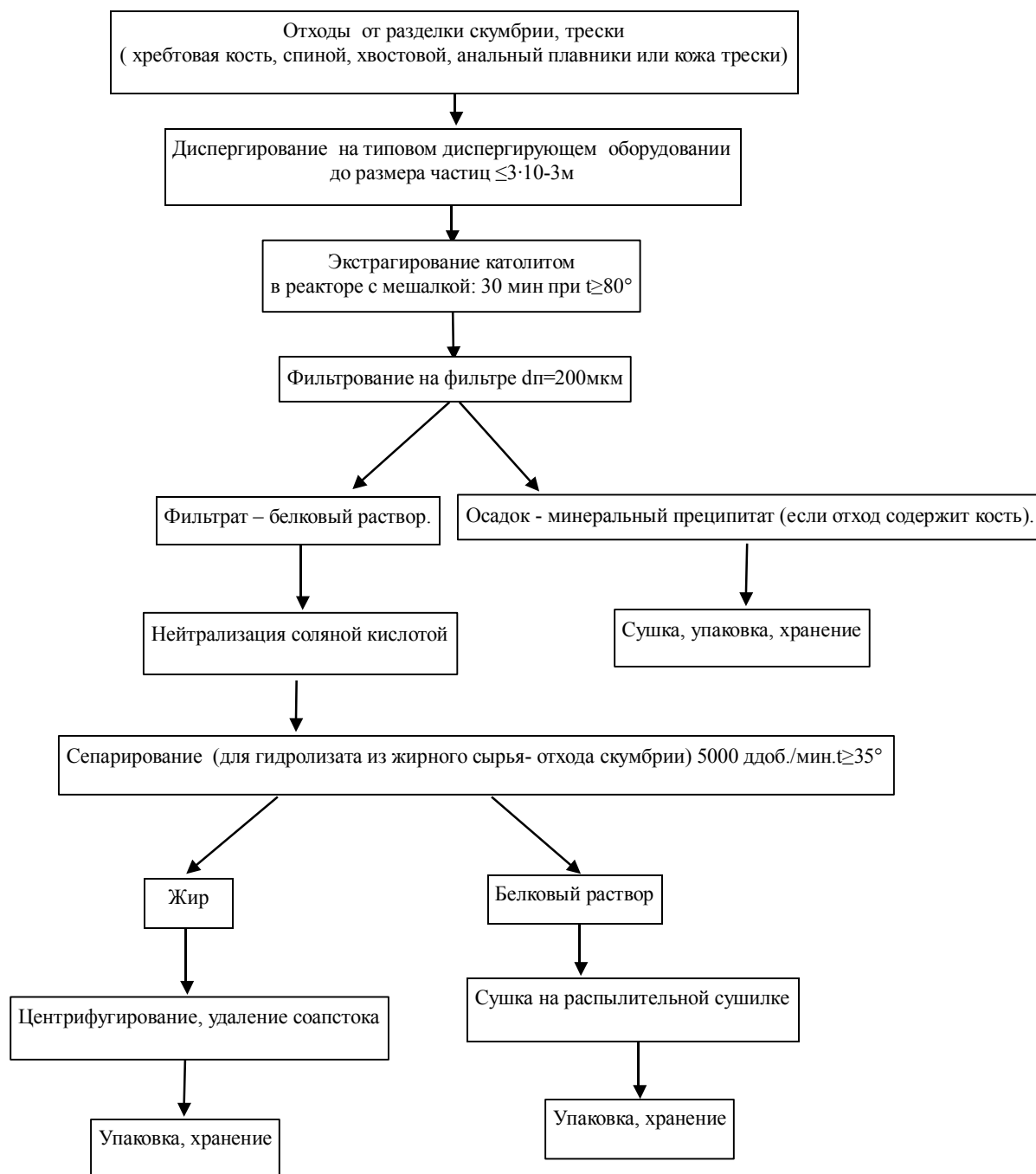


Рис. 2. Технологическая схема переработки отходов от разделки рыб

Таблица 4. Физико-химические характеристики белкового раствора

Вид отхода	Влажность, %	Зола, %	Нобщ, %	Намин, %	Количество белка, %	Жирность, %
Треска	5,9	1,2	9,2	2,5	55,51	0,5
Скумбрия	6,2	1,1	8,5	2,6	51,85	4,2

Таблица 5. Физико-химические характеристики костного остатка

Вид отхода	Влажность, %	Зола, %	Нобщ, %	Кальций, % на сухое в-во	Магний, % на сухое в-во
Треска	57,40	39,44	0,23	4,38	0,81
Скумбрия	58,35	40,11	0,21	3,11	0,53

Таблица 6. Физико-химические характеристики полученного жира скумбрии

Количество неомыляемых веществ, %	Количество примесей нежирового характера, %	Кислотное число
1,35	0,16	0,5

Таким образом, разработан экологически безопасный способ экстрагирования белковых и минеральных веществ из вторичных ресурсов переработки рыбы с использованием электрохимически полученных экстрагентов.

В результате проведенных исследований были установлены оптимальные параметры электрохимического экстрагирования ценных компонентов из отходов рыб семейства тресковых.

Была разработана и обоснована комплексная технология переработки отходов от разделки рыбы с использованием электрохимического способа.

Разработанная технология имеет ряд преимуществ по сравнению с известными способами экстрагирования, так как не требует использования опасных химических реактивов, является экологически безопасной и в меньшей степени влияет на исходные свойства экстрагируемых веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Единые нормы отходов, потерь, выхода готовой продукции и расхода сырья при производстве охлажденной, мороженой и кормовой продукции из гидробионтов морского промысла и прибрежного лова. М.: Изд-во ВНИРО, 2004. 165 с.
2. Землякова Е.С., Мезенова О.Я. Биологически активные композиции остеотропного и хондропротекторного действия на основе вторичного сырья гидробионтов. Калининград: Изд-во ФГОУ ВПО «КГТУ», 2011. 169 с.
3. Суховертова Г.Ю. Биохимическая характеристика хрящевой ткани гидробионтов и технология БАД к пище: дис. ... канд. техн. наук. Владивосток, 2006. 157 с.
4. Воробьев В.И. Использование рыбного коллагена и продуктов его гидролиза // Известия КГТУ. 2008. № 13. С. 55-58.
5. Михайлов А.Н. Химия и физика коллагена кожного покрова. М., 1980. 232 с.
6. Мазуров В.П. Биохимия коллагеновых белков. М., 1974. 248 с.
7. Пат. № 2110926 РФ, МКИ6 А 23 J 1/ 04, 1/12, 1/14, 1/18. Способ растворения белка / Куприна Е.Э., Маслова Г.В. (РФ). Заявл.11.01.96; Оpubл.20.05.98. Бюл. № 14.

INTEGRATED WASTELESS PROCESSING OF SECONDARY RESOURCES OF FISHING INDUSTRY FOR OBTAINING FOOD SUPPLEMENTS WITH CALCIUM-ENRICHING AND CHONDROPROTECTIVE PROPERTIES

©2013 A.I. Kirillov¹, A.A. Linchevskaya², E.E. Kuprina¹

¹JSC Giprorybflot, St. Petersburg

²Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics. Institute of Refrigeration and biotechnology. St. Petersburg

This article examines the complex waste technology of processing of secondary resources of the fishing industry, the ability to improve the environmental performance of fish processing industries through the use of technology for processing of cartilage and bone waste.

Keywords: electrochemical method, waste of fish on board, mineral precipitates, the products of hydrolysis of collagen.