

ТЕХНОЛОГИЯ ОБРАБОТКИ ГИДРОБИОНТОВ

УДК 665.213:664.95.022

М.Д. Мукатова, Н.А. Киричко, М.С. Моисеенко, С.А. Сколков*Астраханский государственный технический университет,
414056, г. Астрахань, ул. Татищева, 16**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЖИРА
ИЗ ЖИРОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ
ПРОМЫСЛОВЫХ РЫБ ВОЛЖСКО-КАСПИЙСКОГО БАССЕЙНА**

Приводятся результаты исследований по разработке технологии получения жира из плавников обыкновенного сома *Silurus glanis* L. с применением теплового способа с внесением 1,5 % гидротропного вещества карбамида (мочевина) в виде 30 %-ного водного раствора. При этом предложен двухэтапный способ обработки жиросодержащего сырья. Исследованы органолептические и физико-химические показатели жира на разных этапах его выделения. Методом тонкослойной хроматографии установлен качественный фракционный состав выделенного жира-сырца и выявлено присутствие в нем самой многочисленной фракции триглицеридов и каротиноидов, фосфолипидов, моноглицеридов, стеринов, углеводов, эфиров стеринов.

Ключевые слова: жиросодержащие отходы, карбамид, пищевой жир, ветеринарный жир, плотная часть.

DOI: 10.26428/1606-9919-2018-193-211-222.

Mukatova M.D., Kirichko N.A., Moiseenko M.S., Skolkov S.A. Development of technology for oil extraction from fat-containing wastes of fish processing in the Volga-Caspian Basin // *Izv. TINRO*. — 2018. — Vol. 193. — P. 211–222.

Complete utilization of all wastes of fish processing becomes actual in modern conditions of depletion of the fish raw materials because of the commercial catch decreasing in the Volga-Caspian Basin. Abilities of fish oil extraction from fins of catfish are considered. Several technologies of the oil extraction from this waste are tested: thermal, carbamide-thermal, combined carbamide-thermal, and hydromechanical. Organoleptic parameters of the raw materials and produced fatty products are determined in accordance with the state standard № 7631-2008. Water, protein, fat, and mineral substances content in the raw material and physical and chemical properties of the produced fish oil are measured by standard methods given in the state standard № 7636-85, using the thin-layer chromatography. The fat content in the raw material is evaluated as 33.8 %. The fish oil output from the fat-containing raw materials is determined. The carbamide-thermal method is defined as the optimal one for oil extraction from fins of catfish. At the first stage, the raw material is heated to 70 °C during 60 minutes, then it is mixed with 1.5 % of carbamide in 30 % solution and the liquid and dense

* *Мукатова Марфуга Дюсембаевна, доктор технических наук, профессор, заведующая лабораторией, e-mail: nilpt@mail.ru; Киричко Наталья Александровна, кандидат технических наук, доцент, научный сотрудник, e-mail: kirichko.n@mail.ru; Моисеенко Марина Сергеевна, магистр, ведущий инженер, e-mail: moiseenko_ms@mail.ru; Сколков Сергей Алексеевич, кандидат технических наук, научный сотрудник, e-mail: sergejskolkov@mail.ru.*

Mukatova Marfuga D., D.Sc., professor, head of laboratory, e-mail: nilpt@mail.ru; Kirichko Natalia A., Ph.D., associate professor, researcher, e-mail: kirichko.n@mail.ru; Moiseenko Marina S., leading engineer, e-mail: moiseenko_ms@mail.ru; Skolkov Sergey A., Ph.D., researcher, e-mail: sergejskolkov@mail.ru.

fractions of the mixture are separated under 3000 rpm in 30 minutes; at the second stage, the dense fraction is heated to 70°C, mixed with 20 % of water, and the mixture is heated to 75 °C during 60 min, then the liquid and dense fractions of the mixture are separated again; finally, the liquid fractions from both stages of treatment are subjected to sedimentation during 10 minutes under ambient temperature and the semi-finished fatty products are separated by 15 min. centrifuging at 4000 rpm. Phospholipids, monoglycerides, sterols, hydrocarbons, sterol esters, and the main fractions of triglycerides and carotenoids are presented in the fish oil produced with this technology, so it could be used in veterinary. This method for fish oil extraction from the fins of catfish is applied to the enterprises Parshikov and Fabrika Vesna and showed its efficiency in industrial conditions.

Key words: fat-containing waste, carbamide, fish oil, veterinary, dense fraction.

Введение

На Волжско-Каспийском бассейне рыбная отрасль ранее выпускала и изготавливала не только белковые рыбные продукты, но и жировые и технические с использованием производственных отходов жиро- и коллагенсодержащих частей тела. В связи с распадом крупных рыбоперерабатывающих предприятий Астраханской области, объединяющих заводы по переработке отходов, в настоящее время малые предприятия не уделяют внимания данной проблеме. Однако такой подход невыгоден, так как теряются доходы от вторичных продуктов переработки отходов (кормового фарша или муки, пищевых или ветеринарных жиров), необходимых для использования в агропромышленном комплексе региона (Мукатова, 1993).

Кроме того, в связи с сокращением сырьевой базы и снижением вылова промысловых видов рыб возникает необходимость рационального использования всех отходов, образующихся в процессе глубокого разделывания рыбы. В составе отделяемых частей есть и жиросодержащие.

Современные рыбоперерабатывающие предприятия Волжско-Каспийского региона при переработке жиросодержащих рыбных отходов в основном направляют их на выпуск кормовой муки методом прямой сушки, с потерей жировой продукции.

Вместе с тем известно, что рыбный жир — это уникальный натуральный продукт, имеющий мировое признание и практическое применение (Wijesundera et al., 2013; Salcedo-Sandoval et al., 2015; Truong et al., 2016). Из-за содержания питательных веществ, в том числе витаминов А и D, омега-3, эйкозапентаеновой (ЕРА) и докозагексаеновой (DHA) жирных кислот (Технология рыбы..., 2010; Боева и др., 2016; Мукатова и др., 2017) рыбный жир используется не только для человеческого организма, но и в агропромышленном комплексе страны и рыбоводстве. С учетом внимания, которое уделяется развитию аквакультуры и животноводства, жировая продукция в необходимых объемах отечественными производителями не выпускается, а потребность в ней удовлетворяется в основном за счет импортной продукции, доля которой в общем объеме предложения достигает порядка 80 % (Боева и др., 2016).

По результатам ранее проведенных исследований инновационно-исследовательской лабораторией (ИИЛ) «Пищевая биотехнология и БАВ» было установлено, что к жиросодержащим отходам промысловых видов рыб Волжско-Каспийского бассейна относятся: жировые отложения на кишечниках судака *Lucioperca lucioperca* L. и щуки *Esox lucius* L., плавники сома *Silurus glanis* L., внутренние органы толстолобика *Hypophthalmichthys*, белого амура *Stenopharyngodon idella*, карпа *Cyprinus carpio carpio*, сельди волжской (черноспинки) *Alosa kessleri volgensis*, — образуемые при разделывании указанных видов рыб на филе. Специалистами указанной лаборатории под руководством д-ра техн. наук, проф. М.Д. Мукатовой был предложен способ получения ветеринарного рыбного жира из жировых отложений судака с использованием гидротропного, неионогенного поверхностно активного вещества (НПАВ) карбамида, обладающего антиокислительными свойствами (Мукатова и др., 2017).

Цель настоящих исследований — разработка технологии переработки жиросодержащих плавников сома Волжско-Каспийского бассейна с использованием НПАВ карбамида.

Материалы и методы

Объектами исследования были плавники обыкновенного сома *Silurus glanis* и образцы жира, выделенного из них разными способами: тепловым с щадящим температурным режимом, карбамидно-тепловым, комбинированным карбамидно-тепловым и гидромеханическим.

Образцы плавников сома были заготовлены на предприятии ИП Паршиков «Фабрика Весна» и хранились в замороженном виде при температуре минус 18 °С до передачи их для проведения исследований в ИИЛ «ПБиБАВ». Исследования качественных показателей проводились на свежевыделенных образцах жира, в дальнейшем направленных на хранение при температуре не более 10 °С в течение 8 мес. Органолептические показатели исследованных образцов заготовленного сырья и жировой продукции были определены по ГОСТу 7631-2008 «Рыба, нерыбные объекты и продукция из них. Методы определения органолептических и физических показателей». Отходы и потери при извлечении жира, выход полуфабриката и очищенного жира к массе сырья и к уровню содержания в нем жира были определены весовым расчетным методом. Массовые доли воды, белка, жира и минеральных веществ в образцах исходного сырья и плотных остатков, качественные показатели (физико-химические) выделенных образцов жира — кислотное, йодное и пероксидное числа — были установлены стандартными методами, приведенным в ГОСТе 7636-85 «Рыба, морские млекопитающие, морские беспозвоночные и продукты их переработки. Методы анализа».

Фракционный состав извлеченного жира установлен методом тонкослойной хроматографии с использованием силикагель-гипса и системы растворителей: петролейный эфир — диэтиловый эфир — уксусная кислота в соотношении 90 : 10 : 1 с последующей идентификацией полученных пятен. В качестве проявителя использована фосфорномолибденовая кислота в виде 10 %-ного раствора в 96 %-ном этаноле. Идентификацию фракционного состава проводили по значению R_f (Ржавская, 1976; Арутюнян и др., 1997).

Исследования были выполнены в трехкратной повторности. При статистической обработке результатов исследований и построении графических зависимостей использована стандартная программа Microsoft Excel.

Для выбора рационального способа выделения жира из жиросодержащих отходов промысловых видов рыб были апробированы разные способы извлечения жира: тепловой с щадящим температурным режимом 75 °С, карбамидно-тепловой, комбинированный карбамидно-тепловой и гидромеханический.

Тепловой способ с щадящим температурным режимом осуществлялся посредством нарезания замороженных плавников сома на кусочки размером 2–3 см с последующим измельчением на промышленном волчке до диаметра частиц 2–3 мм, теплового нагрева (вытапливания) при температуре 75 °С продолжительностью 60 мин, отделения полуфабриката жира центрифугированием разваренной массы при частоте оборотов 3000 об/мин и продолжительности 30 мин.

Карбамидно-тепловой способ осуществлялся с различными концентрациями карбамида — 1,5, 3,0 и 5,0 % к массе сырья в виде 30 %-ного водного раствора методом теплового нагрева (вытапливанием) измельченной массы при температуре 70 °С продолжительностью 60 мин с последующим отделением полуфабриката жира центрифугированием при вышеуказанных параметрах. Жидкая фаза отстаивалась в течение 10 мин при температуре окружающей среды и подвергалась последующему отделению полуфабриката жира центрифугированием при 4000 об/мин продолжительностью 15 мин.

Комбинированный карбамидно-тепловой способ заключался во внесении в измельченную массу различных концентраций карбамида (1,5, 3,0 и 5,0 % к массе сырья) в виде 30 %-ного раствора с последующим замораживанием. По истечении 21 дня замороженная масса подвергалась неполному размораживанию и нагреву при температуре 70 °С с выдерживанием при этой температуре в течение 60 мин. Отделение

полуфабриката жира осуществлялось центрифугированием при частоте оборотов 3000 об/мин и продолжительности 30 мин.

Гидромеханический способ получения жира осуществлялся добавлением в измельченную массу 200 % воды к массе сырья при различных рН (11,6; 7,1; 2,9) с последующим нагревом массы до температуры 70 °С и выдерживанием при этой температуре в центре массы в течение 60 мин, отделением полуфабриката жира и отстаиванием жидкой части при температуре 25 °С в течение 30 мин, сбором полуфабриката жира после разделения фаз и дальнейшим центрифугированием плотной части и полуфабриката при частоте оборотов 3000 об/мин продолжительностью 30 мин.

Результаты и их обсуждение

На основании данных по фактическому вылову объектов промысла в 2015–2016 гг., соотношению масс частей их тела осуществлен анализ возможного количества образуемых жиросодержащих отходов (табл. 1).

Таблица 1
Обобщенные данные фактического вылова ВБР и образуемых жиросодержащих отходов в 2015–2016 гг.

Table 1
Generalized data on annual catch and volume of fat-containing wastes in 2015–2016

Объект промысла	Фактический вылов, т		Жиросодержащие отходы	Доля от массы целой рыбы, %	Кол-во образуемых жиросодержащих отходов (при глубоком разделывании сырья), т	
	2015 г.	2016 г.			2015 г.	2016 г.
Судак	509,70	638,0	Жировые отложения на кишечниках	3,0	15,29	19,14
Сом обыкновенный	6850,0	6427,0	Плавники	2,0	137,0	128,50
Толстолобик	294,97	269,85	Внутренние органы с жировыми отложениями	12,0	35,39	32,38
Сельдь волжская (черноспинка)	146,40	152,50	Внутренние органы	6,4	9,34	9,76
			Кожа	1,5	2,19	2,29
Итого по объектам промысла					199,21	192,07

Из данных табл. 1 следует, что в 2016 г. при глубоком разделывании всего перерабатываемого сырья наименьшее количество жиросодержащих отходов было образовано из сельди волжской (черноспинки) — 12,05 т, наибольшее представлено плавниками сома — 128,50 т. Исходя из содержания уровня липидов в вышеуказанных жиросодержащих отходах и с учетом того, что выход полуфабриката жира из них может составлять порядка 70 %, можно прогнозировать объем жира, который выделится при переработке жиросодержащих отходов в производственных условиях (табл. 2). Наибольшее количество жира можно выделить из плавников сома — порядка 45 т.

Химический состав измельченных плавников обыкновенного сома: воды — $49,80 \pm 0,50$ %, белка — $10,50 \pm 0,10$, жира — $33,80 \pm 0,30$, минеральных веществ — $5,80 \pm 0,05$ %. Плавники сома обыкновенного относятся к особо жирному виду сырья, так как содержание жира в них превышает 30 %.

С целью рационального использования жиросодержащих плавников обыкновенного сома из них извлекали жир разными способами, указанными выше. При этом устанавливали выход жира и изучали его качественные показатели для определения категории жировой продукции для дальнейшего ее использования в пищевых или ветеринарных целях (табл. 3).

Из данных табл. 3 следует, что наибольший выход полуфабриката жира — 69 % к массе жира, содержащегося в сырье, — установлен при тепловом способе, однако наибольший выход очищенного от примесей жира определен при карбамидно-тепло-

Таблица 2

Расчет прогнозируемого объема жира, который может образоваться при переработке жиросодержащих отходов в производственных условиях (по данным 2016 г.)

Table 2

Evaluation of fish oil output after processing of fat-containing wastes in industrial conditions (for 2016)

Объект промысла	Жиросодержащие отходы, образуемые при глубоком разделывании рыб	Кол-во образуемых жиросодержащих отходов, т	Содержание жира в сырье, %	Объем полуфабриката жира при выходе 70 %, т
Судак	Жировые отложения на кишечниках	19,14	75,0	10,05
Сом обыкновенный	Плавники	128,50	35,0	31,48
Толстолобик	Внутренние органы с жировыми отложениями	32,38	29,6 85,5	6,71 19,38
Сельдь волжская (черноспинка)	Внутренние органы Кожа	9,76 2,29	36,0 35,0	2,46 0,56
Итого		192,07		70,64

Таблица 3

Выход жира из плавников сома, выделенного разными способами, %

Table 3

Oil output from fins of catfish *Silurus glanis* by different technologies, %

Наименование способа извлечения жира	Содержание карбамида, %	Выход жира			
		к исходной массе сырья		к массе жира, содержащегося в сырье	
		Полуфабрикат жира	Очищенный жир	Полуфабрикат жира	Очищенный жир
Тепловой	–	23,40	17,1	69,0	50,6
Карбамидно-тепловой	1,5	20,75	18,0	62,3	54,1
	3,0	19,0	16,3	58,0	49,6
	5,0	15,80	11,6	49,2	36,1
Комбинированный карбамидно-тепловой	1,5	18,10	16,2	58,3	50,5
	3,0	15,50	12,0	51,0	39,5
	5,0	14,70	11,1	52,2	39,4
Гидромеханический с использованием электрохимически активированной воды	11,61*	20,0	17,8	59,2	52,7
	7,10*	19,10	14,6	56,5	43,2
	2,95*	8,80	7,2	26,0	21,3

* рН среды.

вом — 54,1 % и гидромеханическом — 52,7 %, что указывает на эффективность данных способов при выделении жира из плавников промыслового сома.

При карбамидно-тепловом и комбинированном карбамидно-тепловом способе с увеличением концентрации карбамида от 1,5 до 5,0 % к массе сырья в виде 30 %-ного водного раствора выход полуфабриката жира уменьшается, как к массе исходного сырья, так и к уровню содержания в нем жира. При этом комбинированный карбамидно-тепловой способ выделения жира при концентрации карбамида 1,5 и 3,0 % является менее эффективным, так как выход полуфабриката жира составляет 58,3 и 51,0 %, а при карбамидно-тепловом способе выход полуфабриката жира соответственно на 4 и 7 % больше. Таким образом, нет необходимости при извлечении жира из плавников сома выдерживать измельченную массу после внесения от 1,5 до 5,0 % карбамида к массе сырья в виде 30 %-ного водного раствора в холодном контуре при пониженной температуре. Следовательно, можно сделать вывод о том, что при длительном контакте карбамида с измельченными плавниками сома он взаимодействует со свободными жирными кислотами, образуя при этом соединения включения, что и обуславливает

снижение выхода жира. Дальнейшее увеличение концентрации карбамида до 5 % является нерентабельным.

Таким образом, внесение карбамида в дозе 1,5 % к массе сырья при карбамидно-тепловом способе является наиболее эффективным способом извлечения жира, так как выход очищенного жира составляет 54,1 %, превышая соответственно на 4,5 и 18,0 % выход очищенного жира при повышенных дозах — 3,0 и 5,0 % карбамида к массе сырья.

Что касается гидромеханического способа выделения жира с использованием электрохимически активированной воды, то выявлено, что наибольший выход полуфабриката жира от массы, содержащейся в исходном сырье, составил 59,2 % при pH 11,6 (щелочная среда). Установлено, что при снижении pH воды выход жира уменьшается.

Следовательно, наибольший выход жира можно получить карбамидно-тепловым способом, при котором выделяется 54,1 % жира, что на 1,4 % больше, чем при гидромеханическом способе (52,7 %), и на 3,5 % больше, чем при вытапливании.

Уменьшение выхода очищенных жиров из полуфабрикатов объясняется наличием в них значительного количества примесей нежирового характера. Процесс очистки жира от примесей нежирового характера улучшает его органолептические показатели, позволяя достичь прозрачности, что является важным критерием для оценки категории жира и соответствия его действующей технической документации.

Для установления категории очищенных образцов жира из плавников пресноводного сома были изучены их органолептические показатели. Определено, что при карбамидно-тепловом способе концентрация внесенного карбамида не оказывает влияния на органолептические показатели качества образцов жира, так как очищенный жир имел свойственный данному виду сырья запах, желтый цвет и был прозрачным по всему объему. Что касается комбинированного карбамидно-теплого способа, то полученные образцы выделенного жира характеризовались наличием мутности. Данный факт следует объяснить тем, что в выделенном полуфабрикате жира присутствовали вещества нежирового характера, что связано с гистологическими изменениями жиросодержащего сырья, произошедшими в процессе его измельчения и замораживания. Органолептические показатели (цвет) жиров, полученных гидромеханическим способом с использованием электроактивированной воды, в процессе снижения pH среды от щелочной до сильно кислой ухудшались, что может быть связано с более активным переходом окрашивающих веществ в результате снижения pH среды, используемой для извлечения жира, так как в сильнокислой среде жир имел коричневатый цвет, при нормальной реакции среды — желтый, а жир, полученный в щелочной среде, — светло-желтый. Образцы выделенных гидромеханическим способом полуфабрикатов жиров были прозрачными по всему объему и имели запах, свойственный данному виду сырья.

Качественные физико-химические показатели образцов жира из плавников сома приведены в табл. 4.

Согласно данным табл. 4, исследованные образцы жира, выделенного способом вытапливания, относятся к категории пищевого жира, так как показатели качества не превышают: кислотное число — 4,0 мг КОН/г и пероксидное — меньше 10 ммоль O_2 /кг, что соответствует требованиям СанПиН 2.3.2.1078-01 «Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов» для пищевых рыбных жиров.

При выделении жира способами с использованием карбамида с увеличением его концентрации, вносимой в сырье, наблюдается незначительное снижение уровня кислотного числа, что указывает на то, что карбамид мог образовать соединения включения со свободно выделенными жирными кислотами. При этом наблюдается увеличение пероксидного числа при внесении в сырье 3,0 и 5,0 % карбамида: при карбамидно-тепловом способе — соответственно на 0,3 и 0,1 ммоль O_2 /кг, при комбинированном карбамидно-тепловом — на 0,4 и 0,2 ммоль O_2 /кг, что незначительно превышает требования СанПиН 2.3.2.1078-01 (10 ммоль O_2 /кг). Следовательно, исследованные образцы жира следует относить к категории ветеринарного жира.

Показатели образцов жира, выделенного разными способами
из плавников обыкновенного сома

Table 4

Qualitative characteristics of the fish oil extracted from fins of catfish
Silurus glanis by different technologies

Образец жира	Содержание карбамида, %	Кислотное число, мг КОН/г	Йодное число, J ₂ %	Пероксидное число, ммоль O ₂ /кг
Жир, полученный вытапливанием	–	1,62	133,20	7,4
То же карбамидно-тепловым способом	1,50	2,20	133,70	10,0
	3,0	2,0	135,30	10,3
	5,0	1,95	132,60	10,1
То же комбинированным карбамидно-тепловым способом	1,50	2,50	133,70	10,2
	3,0	2,40	133,85	10,7
	5,0	2,36	136,75	10,4
То же гидромеханическим способом с использованием электрохимически активированной воды	11,61*	1,30	134,10	14,6
	7,10*	1,30	133,0	23,5
	2,95*	1,40	131,30	28,1

* рН среды.

Определено, что рН среды практически не оказывает влияния на кислотное и йодное числа образцов выделенного жира. Однако в результате снижения рН наблюдается интенсивный рост пероксидного числа: при рН 11,6 данный показатель составляет 14,6 ммоль O₂/кг, при рН 7,1 он увеличивается на 8,9 ммоль O₂/кг, при рН 2,95 данный показатель имеет уровень 28,1 ммоль O₂/кг, что, по-видимому, связано с ускорением реакции перекисного окисления свободных жирных кислот электроактивированными молекулами воды. Следовательно, снижение рН в кислую сторону отрицательно сказывается на качественных характеристиках жира. Образцы жира, выделенного с использованием электрохимически активированной воды, с рН 11,6 и 7,1 следует отнести к категории ветеринарного жира.

По уровню йодного числа (131,30–136,75 J₂%) следует, что в составе жиров присутствуют ненасыщенные жирные кислоты, характеризующие его как высоконенасыщенный жир, следовательно, способы извлечения жира не влияют на его биологическую ценность.

Таким образом, способ вытапливания позволяет извлекать пищевой рыбный жир, однако выход его составляет 50,6 %. Эффективным способом для получения ветеринарного рыбного жира с выходом 54,1 % является карбамидно-тепловой с добавлением 1,5 % карбамида к массе сыря.

Карбамидно-тепловой способ выделения жира, как наиболее эффективный, использовался для получения образцов жира и установления срока их хранения. С этой целью при извлечении опытного образца жира было использовано сырье в количестве 900 г, в 9 раз превышающем объем, использованный при получении модельных образцов (100 г). При этом выход жира составил 71,7 % (218 г), превысив данный показатель, установленный при выборе наиболее эффективного способа его извлечения с использованием модельных образцов, на 17 %. Это объясняется тем, что выход жира увеличивается за счет отстаивания бульона и отделения жировой фазы обработанной массы. В модельных образцах бульон образуется в малом количестве, представляя однородную массу, в результате чего в процессе центрифугирования отделение жира затрудняется.

В табл. 5 представлены сравнительные данные показателей качества образцов жира, полученного карбамидно-тепловым способом с использованием различного объема исходного сыря.

Данные табл. 5 показывают, что кислотное число опытного образца незначительно превышает аналогичный показатель модельного образца (на 0,5 мг КОН/г), свидетель-

Таблица 5

Сравнительные данные показателей качества образцов жира, выделенного из плавников пресноводного сома

Table 5

Comparative indicators of quality for the fish oil extracted from fins of catfish *Silurus glanis* by different technologies

Образец жира	Кислотное число, мг КОН/г	Йодное число, J, %	Пероксидное число, ммоль O ₂ /кг
Опытный образец	2,7	129,0	5,9
Модельный образец	2,2	133,7	10,0

ствую о более интенсивном протекании процесса гидролиза липидов, обусловленного некоторым количеством воды, внесенной с карбамидом в виде 30 %-ного раствора в связи с увеличением объема сырья. Однако уровень пероксидного числа в опытном образце на 4,1 ммоль O₂/кг меньше, что следует объяснить меньшей степенью прогреваемости опытного образца большего объема по сравнению с модельным образцом меньшего объема и тем самым менее интенсивным процессом окисления извлекаемых липидов. Йодные числа обоих образцов были на одном уровне. По показателям кислотного (2,7 мг КОН/г) и пероксидного (5,9 ммоль O₂/кг) чисел опытный образец жира можно отнести к категории пищевого жира, так как данные показатели не превышают 4,0 мг КОН/г и 10 ммоль O₂/кг в соответствии с требованиями СанПиН 2.3.2.1078-01.

Химический состав плотной части в количестве 462,5 г, полученной после извлечения жира карбамидно-тепловым способом: вода — 59,0 ± 0,7 %, азотистые вещества — 21,5 ± 0,4, липиды — 15,0 ± 0,3, минеральные вещества — 4,5 ± 0,1 %.

Содержание азотистых веществ превышает их уровень в сырье (10,5 %) более чем в 2 раза, что обусловлено его относительным увеличением в процессе обезжиривания исходного сырья. Содержание воды увеличилось почти на 10 %, при этом массовая доля минеральных веществ снизилась на 1,3 % от начального уровня в сырье. Уровень содержания жира уменьшился на 18,8 % по сравнению с начальным в сырье (33,8 %).

В связи с высоким остаточным уровнем липидов в плотной части после выделения жира был использован второй этап извлечения из нее жира, который заключался в нагревании отделенной плотной массы до температуры в ее центре 70 °С с внесением воды в количестве 20 % к ее массе при температуре 75 °С и дальнейшей обработке в течение 60 мин. После обработки указанной массы было осуществлено центрифугирование при 3000 об/мин продолжительностью 30 мин с отделением жидкой части от плотной. Отделенная жидкая часть отстаивалась до полного разделения фаз (вода и жир) в течение 30 мин при температуре окружающей среды (20÷25 °С). Отделенный полуфабрикат жира был направлен на центрифугирование при 4000 об/мин продолжительностью 15 мин для очистки от взвешенных примесей.

При этом выход жира, выделенного после 2-го этапа извлечения, составил 32,7 % от содержания липидов в плотной части. Общий выход жира после двух этапов выделения составил 78,5 % от исходного содержания жира в сырье. Полученный жир по органолептическим показателям был прозрачным, коричневатого цвета, что не позволяет отнести его к категории пищевого жира.

С целью установления категории жира, полученного после второго этапа выделения, были изучены его качественные показатели (табл. 6).

Таблица 6

Сравнительные данные показателей качества жира, выделенного на первом и втором этапах

Table 6

Comparative data on quality of the oil extracted from fins of catfish in the first and the second stages of processing

Жир	Кислотное число, мг КОН/г	Йодное число, J, %	Пероксидное число, ммоль O ₂ /кг
После 1-го этапа	2,6	129,0	5,9
После 2-го этапа	2,4	—	23,6

Данные табл. 6 свидетельствуют о том, что кислотные числа образцов жира после 1-го и 2-го этапов извлечения остаются примерно на одинаковом уровне. Однако пероксидное число образца после 2-го этапа увеличивается в 4 раза, свидетельствуя о более интенсивном разрыве двойных связей освободившихся жирных кислот при гидролизе с образованием пероксидов. По уровню показателя пероксидного числа (23,6 ммоль O_2 /кг) опытный образец жира, выделенного после 2-го этапа извлечения, относится к категории ветеринарного жира.

На основании проведенных экспериментальных исследований была разработана технологическая схема карбамидно-теплогового способа извлечения жира (рис. 1).

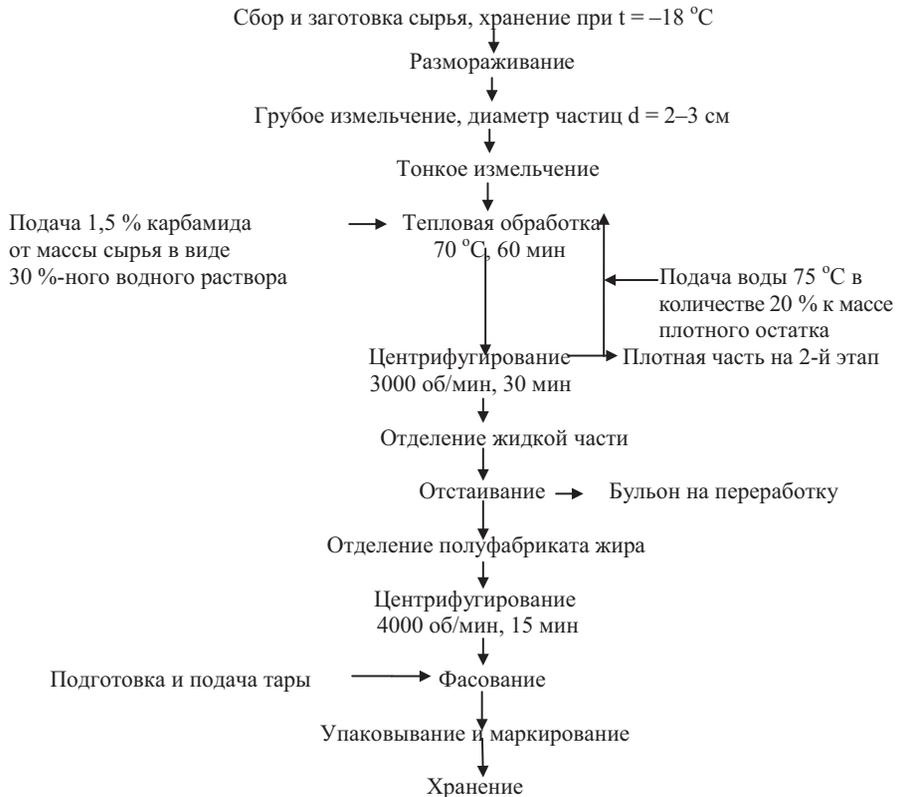


Рис. 1. Технологическая схема выделения жира карбамидно-тепловым способом

Fig. 1. Technological scheme of oil extraction from fins of catfish by carbamide-thermal method

Полученные образцы жира, выделенного по разработанной технологической схеме, были направлены на хранение в емкостях из темного стекла при температуре 10 °C.

С целью определения фракционного состава полученных образцов жира провели их хроматографическое исследование. Разделение липидов на составляющие компоненты и определение их группового состава осуществляли методом тонкослойной хроматографии (Ржавская, 1976; Тютюнников и др., 1992; Арутюнян и др., 1997), поскольку данный метод считается одним из наиболее эффективных и универсальных способов разделения смесей липидов.

Классы липидов, входящих в состав образца жира, полученного карбамидно-тепловым способом из плавников сома, устанавливались по значению коэффициента R_f (табл. 7).

Данные табл. 7 свидетельствуют о наличии в составе образца выделенного жира фосфолипидов, моноглицеридов, стеринов, триглицеридов и каротиноидов, а также углеводов и эфиров стеринов. Однако в результате проведения тонкослойной хроматографии не удалось зафиксировать высшие алифатические спирты, α -токоферол и воска, что, возможно, обусловлено их отсутствием или низким содержанием; отсутствие окрашенных пятен жирных кислот, по-видимому, связано с тем, что используемый

Таблица 7

Значения идентификации окрашенных пятен по коэффициенту R_f образца жира, выделенного карбамидно-тепловым способом из плавников обыкновенного сома

Table 7

Values of stained spots identification by the coefficient R_f for the fish oil extracted from fins of catfish by carbamide-thermal method

Класс липидов	R_f при системе растворителей: петролейный эфир — диэтиловый эфир — уксусная кислота	
	Значения, соответствующие классу липидов	Значения, полученные в исследуемом образце жира
Углеводороды, каротиноиды, эфиры стеринов и витамина А	0,9÷1,0	0,99
Воски	0,9	—
Триглицериды	0,3÷0,4	0,31
α -токоферол	0,19	—
Жирные кислоты	0,18	*
Высшие алифатические спирты	0,15	—
Стерины	0,10	0,094
Диглицериды	0,08	—
Моноглицериды	0	0,025
Фосфолипиды	На старте	На старте

* Отсутствует в связи с тем, что индикатор (фосфорномолибденовая кислота) не окрашивает фракцию жирных кислот на силикагеле.

индикатор (фосфорномолибденовая кислота) не дает качественной реакции при их взаимодействии, однако их наличие подтверждается значением кислотного числа, не превышающим 2 мг КОН/г (Практикум по биохимии, 1989).

Результаты тонкослойной хроматографии для образца жира, полученного карбамидно-тепловым способом из плавников пресноводного сома, представлены на рис. 2.



Рис. 2. Фракционный состав образца жира, выделенного карбамидно-тепловым способом из плавников пресноводного сома

Fig. 2. Fractional composition of the fish oil extracted from fins of catfish by carbamide-thermal method

В соответствии с рис. 2 по площади и степени интенсивности окрашенных пятен установлено, что в образце жира, полученного карбамидно-тепловым способом из плавников сома, многочисленной фракцией являются триглицериды и каротиноиды, меньшее количество составляют фосфолипиды и моноглицериды. Наличие фосфолипидов и моноглицеридов подтверждается значением йодного числа, составляющего 133 J₂%, и температурой кристаллообразования без повышения вязкости жира, равной 2 °С (известно, что при большом количестве ПНЖК рыбьего жира остаются жидкими при температуре от –6 до –12 °С (Биотехнология морепродуктов, 2006)).

Заключение

Установлен возможный объем жиросодержащего сырья, образуемого при глубоком разделывании перерабатываемых промысловых рыб Волжско-Каспийского бассейна, а также то, что в 2016 г. наименьшее количество жиросодержащих отходов было образовано из сельди волжской (черноспинки) — 12,05 т, наибольшее — представлено плавниками сома — 128,50 т, при этом наибольшее количество жира возможно выделить из плавников сома — порядка 45 т.

Определено, что плавники сома относятся к особо жирному виду сырья, так как содержание жира в них превышает 15,0 % и составляет 33,8 %.

Выбран рациональный карбамидно-тепловой способ выделения жира из жиросодержащих отходов промысловых видов рыб (плавников сома) и установлены его оптимальные параметры: на I стадии — температура нагрева 70 °С, продолжительность 60 мин, внесение 1,5 % карбамида к массе сырья в виде 30 %-ного водного раствора, отделение жидкой фазы от плотной при 3000 об/мин продолжительностью 30 мин; на II стадии — температура нагрева отделенной плотной массы 70 °С с внесением воды в количестве 20 % температурой 75 °С, продолжительность 60 мин, отделение жидкой фазы от плотной при тех же параметрах; раздельное отстаивание жидких фаз после первой и второй стадий обработки в течение 10 мин при температуре окружающей среды и отделение полуфабрикатов жиров центрифугированием при 4000 об/мин продолжительностью 15 мин с получением пищевого и ветеринарного жиров.

Установлен качественный фракционный состав рыбного жира, выделенного из плавников пресноводного сома методом тонкослойной хроматографии, и выявлено наличие фосфолипидов, моноглицеридов, стеринов, триглицеридов и каротиноидов, а также углеводов и эфиров стеринов. Фракционный состав свидетельствует о биологической ценности рыбного жира по наличию в нем каротиноидов, витаминов А, Е.

Отработаны в производственных условиях малого предприятия в составе ФГБОУ ВО «Астраханский государственный университет» основные параметры этапов технологии получения ветеринарного рыбного жира из плавников сома, заготовленных на предприятии ИП Паршиков «Фабрика Весна».

Список литературы

Арутюнян Н.С., Аришева Е.А., Долганова Н.В. Научные основы производства продуктов питания: метод. указания к лабораторным работам студентов. — Астрахань : АГТУ, 1997. — 176 с.

Биотехнология морепродуктов : учеб. пособие / Л.С. Байдалинова, А.С. Лысова, О.Я. Мезенова и др. — М. : Мир, 2006. — 560 с.

Боева Н.П., Бредихина О.В., Петрова М.С., Баскакова Ю.А. Технология жиров из водных биологических ресурсов : моногр. — М. : ВНИРО, 2016. — 107 с.

Мукатова М.Д. Технология кормовой продукции и жиров из водного сырья : моногр. — В 2 ч. — Мурманск : МГАРФ, 1993. — Ч. 1. — 211 с.; Ч. 2. — 216 с.

Мукатова М.Д., Киричко Н.А., Углова Н.Ю., Моисеенко М.С. Инновационная технология переработки жиросодержащих отходов рыбоперерабатывающих производств // Инновационные технологии сельского хозяйства, пищевого производства и продовольственного машиностроения : мат-лы Всерос. науч.-техн. конф. — Воронеж, 2017. — С. 21–27.

Практикум по биохимии / С.Е. Северин, Г.А. Соловьева. 2-е изд. — М. : МГУ, 1989. — 509 с.

Ржавская Ф.М. Жиры рыб и морских млекопитающих : моногр. — М. : Пищ. пром-сть, 1976. — 473 с.

Технология рыбы и рыбных продуктов : учеб. для вузов / С.А. Артюхова, В.В. Баранов, И.Э. Бражная и др. ; под ред. А.М. Ершова. — М. : Колос, 2010. — 1064 с.

Тютюнников Б.Н., Бухштаб З.И., Гладкий Ф.Ф. Химия жиров : учеб. пособие. — М. : Колос, 1992. — 448 с.

Salcedo-Sandoval L., Cofrades S., Ruiz-Capillas C., Jimenez-Colmenero F. Filled hydrogel particles as a delivery system for n-3 long chain PUFA in low-fat frankfurters: Consequences for product characteristics with special reference to lipid oxidation // Meat Science. — 2015. — Vol. 110. — P. 160–168. DOI: 10.1016/j.meatsci.2015.07.013.

Truong T., Janin S., Li B.Z., Bhandari B. Effect of Crystalline Structure on Oxidation of Fish Oil in Stearin: Fish Oil Mixtures // Food and bioprocess technology. — 2016. — Vol. 9, Iss. 5. — P. 792–800. DOI: 10.1007/s11947-015-1664-z.

Wijesundera C., Boiteau T., Xu XQ. et al. Stabilization of Fish Oil-in-Water Emulsions with Oleosin Extracted from Canola Meal // J. Food Sci. — 2013. — Vol. 78, Iss. 9. — P. 1340–1347. DOI: 10.1111/1750-3841.12177.

Поступила в редакцию 13.02.18 г.

Принята в печать 12.04.18 г.