Известия ТИНРО

2020 **Том 200, вып. 1**

ТЕХНОЛОГИЯ ОБРАБОТКИ ГИДРОБИОНТОВ

УДК 664.959

О.Я. Мезенова, Л.С. Байдалинова, Н.Ю. Мезенова, С.В. Агафонова, Е.А. Казимирова, В.И. Шендерюк*

Калининградский государственный технический университет,
236022, г. Калининград, Советский проспект, 1

ОБОСНОВАНИЕ РАЦИОНАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ ШПРОТНЫХ ПРОИЗВОДСТВ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ГИДРОЛИЗА

Обоснована комплексная переработка голов копченой кильки с применением метода высокотемпературного термолиза. Новая технология апробирована на жирном (24 %) и среднежирном (13 %) сырье при воздействии высоких температур в диапазоне 130–160 °С. В результате гидролизованная органическая масса была разделена на жировую, протеиновую, минерализованную и белково-жировую эмульсионную фракции. Сублимационной сушкой протеиновой фракции и конвекционной сушкой минерализованного осадка получены пищевые добавки, содержащие низкомолекулярные водорастворимые пептиды и высокомолекулярные нерастворимые протеины и минеральные вещества. Обоснован рациональный способ гидролиза, включающий предварительное отделение жира в жирном сырье и его ферментативно-термическую обработку. Установлены оптимальные значения температуры и продолжительности гидролиза в автоклаве. При данных условиях наиболее глубоко экстрагируются протеины, а содержание низкомолекулярных пептидов в протеиновом сублимированном гидролизате составляет более 80 %. Разработана комплексная технология получения протеиновых, жировых, белково-минеральных и эмульсионных пищевых добавок из шпротных отходов. Рассчитаны балансы органических веществ по основным операциям. Полученные добавки имеют приятные органолептические характеристики, безопасны, положительно апробированы в составе некоторых пищевых

** Мезенова Ольга Яковлевна, доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой, e-mail: mezenova@klgtu.ru; Байдалинова Лариса Степановна, кандидат технических наук, профессор, e-mail: larisa.baydalinova@klgtu.ru; Мезенова Наталья Юрьевна, кандидат технических наук, доцент, e-mail: lost_13@inbox.ru; Агафонова Светлана Викторовна, кандидат технических наук, доцент, e-mail: svetlana.agafonova@klgtu.ru; Казимирова Екатерина Александровна, аспирантка, e-mail: kazimirova_kat@mail.ru; Шендерюк Владимир Ильич, доктор технических наук, профессор, e-mail: kafedratppklgtu@mail.ru.*

Mezenova Olga Ya., D.Tech., professor, head of department, Kaliningrad State Technical University, 1, Sovetsky Prospekt, Kaliningrad, 236022, Russia, e-mail: mezenova@klgtu.ru; Baydalinova Larisa S., Ph.D., professor, Kaliningrad State Technical University, 1, Sovetsky Prospekt, Kaliningrad, 236022, Russia, e-mail: larisa.baydalinova@klgtu.ru; Mezenova Natalya Yu., Ph.D., associate professor, Kaliningrad State Technical University, 1, Sovetsky Prospekt, Kaliningrad, 236022, Russia, e-mail: lost_13@inbox.ru; Agafonova Svetlana V., Ph.D., associate professor, Kaliningrad State Technical University, 1, Sovetsky Prospekt, Kaliningrad, 236022, Russia, e-mail: svetlana.agafonova@klgtu.ru; Kazimirova Ekaterina A., post-graduate student, Kaliningrad State Technical University, 1, Sovetsky Prospekt, Kaliningrad, 236022, Russia, e-mail: kazimirova_kat@mail.ru; Shenderyuk Vladimir I., D.Tech., professor, Kaliningrad State Technical University, 1, Sovetsky Prospekt, Kaliningrad, 236022, Russia, e-mail: kafedratppklgtu@mail.ru.

продуктов. Разработанный способ комплексной переработки копченых рыбных отходов экономически рентабелен, позволяет получать из них ценные пищевые продукты и одновременно решать экологические проблемы коптильных производств.

Ключевые слова: шпротное производство, головы копченой кильки, термогидролиз, ферментативно-термический гидролиз, протеиновая добавка, минерализованная фракция, эмульсионная фракции.

DOI: 10.26428/1606-9919-2020-200-210-220.

Mezenova O.Ya., Baidalinova L.S., Mezenova N.Yu., Agafonova S.V., Kazimirova E.A., Shenderyuk V.I. Substantiation of rational parameters for complex processing of secondary raw materials of sprat production using the method of high-temperature hydrolysis // Izv. TINRO. — 2020. — Vol. 200, Iss. 1. — P. 210–220.

Processing of secondary raw materials from production of canned food «Sprats in oil» is considered. Comprehensive technology is developed for producing of protein, fat, and protein-mineral food additives from the sprat waste, as smoked sprat heads, using the method of high temperature hydrolysis. Rational method of the hydrolysis is substantiated, including preliminary separation of fat in fatty raw materials and its enzymatic-thermal treatment. The optimal values of temperature and duration of hydrolysis in autoclave are determined. Balances of organic substances are calculated for the main operations. This new technology was tested for fatty (24 %) and medium fat (13 %) raw materials under the temperature of 130–160 °C. The hydrolyzed organic mass was divided into fat, protein, and mineralized fractions and protein-fat emulsion. Food additives containing low molecular weight water-soluble peptides and high molecular weight insoluble proteins were extracted from the protein fraction by freeze-drying and mineral compounds were extracted from the mineral fraction by convective drying. The proteins were extracted more thoroughly, so the content of low molecular weight peptides in the freeze-dried hydrolysate of protein fraction was > 80 %. The produced additives have pleasant organoleptic properties and are sanitary safe. They are tested with some seafood, with positive result. The developed technology for processing of smoked waste is economically valuable and allows to solve the problem of pollution in the fish smoking industry.

Key words: sprat, smoked sprat heads, thermohydrolysis, enzymatic-thermal hydrolysis, protein food additive, mineralized fraction, protein-fat emulsion.

Введение

В Калининградской области 11 рыбоперерабатывающих заводов производят консервы «Шпроты в масле» из балтийской кильки и салаки, которые пользуются широким спросом во многих регионах России. При этом в виде отходов в сутки накапливаются от 2 до 8 т удаляемых голов копченой рыбы, которые не находят сбыта. Копченые ткани токсичны для животных, из них нельзя изготавливать кормовые продукты, поэтому данные отходы представляют для консервных и коптильных производств серьезную экономическую и экологическую проблему. В настоящее время копченое рыбное вторичное сырье вывозится на утилизацию как твердые бытовые отходы, что наносит существенный экономический ущерб производствам.

Однако копченое вторичное сырье богато органическими веществами, прежде всего натуральными белками, жирами и минеральными компонентами [Мезенова и др., 2018а]. Извлечь ценные вещества возможно с применением современного высокотемпературного безхимического метода гидротермолиза, положительно апробированного на вторичном некопченом рыбном сырье [Мезенова и др., 2018б]. При этом труднорастворимые высокомолекулярные коллагеновые белки превращаются в низкомолекулярные пептиды и экстрагируются водой, жир высвобождается и локализуется в верхней части системы, а минеральные вещества образуют вместе с нерасщепленными белками осадочную фракцию [Мезенова, 2019]. Последующее разделение молекулярно гидролизованной системы на образующиеся фракции позволяет получать ценные пищевые добавки [Мезенова и др., 2018б].

Цель работы — обоснование комплексной переработки копченых голов кильки методом высокотемпературного гидролиза с получением пищевых добавок протеинового, липидного, минерализованного и смешанного органического состава. Для этого

необходимо было подобрать рациональный способ проведения гидротермолиза и обосновать его конкретные режимы на основных операциях для максимального извлечения прежде всего протеинов как основных компонентов вторичного рыбного сырья.

Материалы и методы

Экспериментальные исследования проводили в Центре передовых технологий использования белков КГТУ. Процесс высокотемпературного гидролиза проводили в автоклаве при регулируемых температурах от 130 до 160 °С. Всего было проведено 23 эксперимента с головами кильки горячего копчения, предоставленными консервными комплексами «РосКон» и СПК «Рыболовецкий колхоз «За Родину»». Сырье различалось сезонами вылова (осенне-зимняя и весенняя килька) и химическим составом (жирность от 13 до 24 %). Обосновывали параметры температуры и продолжительности гидролиза, а также устанавливали рациональность предварительной ферментации сырья и его частичного обезжиривания. В качестве критериев оптимизации анализировали степень экстракции протеина из сырья и чистоту полученных композиций.

В ходе экспериментов головы копченой кильки в количестве 1,5 кг после измельчения смешивали с теплой водой (70–80 °С) в соотношении 1 : 1. При содержании жира в сырье более 20 % в полученной суспензии выделяющийся жир удаляли после центрифугирования при скорости 3900 об/мин с применением лабораторной делительной воронки. Оставшаяся частично обезжиренная масса загружалась в автоклав (реактор лабораторный РТ–5 на 5 л с мешалкой и нагревом/охлаждением, изготовленный по индивидуальному заказу в ООО «Ногинский завод промышленного оборудования») и обрабатывалась при варьировании температуры в рубашке 160–200 °С, в продукте — 130–160 °С при продолжительности выдержки при данной температуре от 60 до 170 мин и изменении давления в рубашке от 0,15 до 0,20 МПа. В отдельных экспериментах сырье после обезжиривания подвергали обработке ферментами (алкалазой или протосубтилином Г3Х, 0,25–0,50 % к массе системы), после чего помещали в автоклав для термолиза.

Выгруженную из автоклава массу после охлаждения центрифугировали при 3900 об/мин, разделяли на жировую (верхнюю), протеиновую (среднюю) и минерализованную (осадочную) фракции в делительной воронке. В отдельных экспериментах образовывался дополнительный эмульсионный слой смешанного состава, который отделяли от жировой фракции и исследовали. Протеиновую фракцию сублимировали на лабораторной лиофильной установке Martin Christ Alpha1-2 LDplus при температуре конденсатора –55 °С. При этом проводили предварительное концентрирование гидролизатов на роторном испарителе UL–2000E до содержания сухих веществ 50 %, а осадочную массу высушивали конвекционным способом в сушильном шкафу ШС-80-02 при 105 °С. Выбор лиофильного способа обезвоживания протеиновых гидролизатов обусловлен необходимостью сохранения природы образовавшихся водорастворимых продуктов гидролиза белка (пептидов, аминокислот), обусловливающих их высокую биологическую ценность. Осадочная фракция, содержащая высокомолекулярные нерастворимые белки и минеральные вещества, как менее биологически ценная, высушивалась традиционным способом.

Таким образом, из голов копченой кильки с применением метода высокотемпературного гидролиза получали четыре вида органических композиций, которые анализировали и обосновывали использование в качестве пищевых добавок. Чистоту получаемых фракций и полноту извлечения органических веществ оценивали по химическому составу фракций с применением пооперационных материальных балансов по белку, жиру и минеральным веществам.

Результаты и их обсуждение

Основные результаты исследований представлены показателями массовых выходов органических веществ из сырья в зависимости от вида гидролиза и его параметров, а также данных химического состава.

Установлено, что количество водного раствора растворенных органических веществ, образующегося при термолизе, колеблется от 42,6 до 60,6 % массы сырья и воды (76,3–124,6 % массы сырья) при переработке голов кильки средней жирности (13,3–18,8 %). Количество гидролизата повышается с ростом температуры гидролиза от 130 до 160 °С. При использовании сырья с большей жирностью (24,5 %) количество гидролизата уменьшается до 36,35–43,50 % суммарной массы сырья и воды, при этом в гидролизованной массе появляется эмульсия (белково-водно-жировая смесь), которая либо с трудом разделяется на жир и белковый гидролизат, либо вообще не разделяется.

Масса образующегося после фильтрации гидролизованной системы влажного белково-минерального осадка колеблется от 64,0 до 94,8 % к массе сырья. При этом из более жирного сырья масса осадка оказывается большей (84,2–94,8 % к массе сырья). При предварительном отделении жира масса осаждаемой фракции снижается до 60,7–64,0 % к массе сырья. В случае предварительного воздействия на сырье гидролитическими ферментами масса осадка после термолиза снижается до 30,3 %, особенно при использовании сырья с повышенной жирностью.

Химический состав полученных протеиновых продуктов приведен в табл. 1. С учетом полученных данных можно отметить сложный характер перехода протеиновых веществ сырья в растворенное состояние. Так, содержание протеина в сублимированных протеиновых гидролизатах колеблется от 59,2 до 88,4 %, при этом в нерастворенном состоянии в высушенных минерализованных осадках его остается значительное количество (от 50,2 до 65,8 % массы продукта).

Таблица 1

Химический состав сублимированных протеиновых гидролизатов и минерализованных осадков, полученных при гидролизе голов копченой кильки при различных способах гидролиза, % массы

Table 1

Chemical composition of sublimated protein hydrolysates and mineralized sediments obtained in hydrolysis of smoked sprat with certain parameters, %

№ эксперимента	Сублимированные протеиновые гидролизаты					Высушенные минерализованные осадки				
	Вода	Сухие вещества	Жир	Зола	Протеин	Вода	Сухие вещества	Жир	Зола	Протеин
1	2,9	97,1	30,3	6,7	60,1	3,5	96,5	20,2	19,1	57,2
2	4,0	96,0	4,0	12,0	80,0	3,5	96,5	17,3	19,7	59,5
3	6,2	93,8	8,1	11,5	74,2	3,3	96,7	20,2	17,5	59,0
4	5,6	94,4	1,0	5,0	88,4	4,6	95,4	15,8	21,7	57,9
5	6,4	93,6	4,9	9,8	78,9	4,9	95,1	10,3	19,0	65,8
6	7,0	93,0	4,4	8,3	80,3	4,4	95,6	16,7	18,7	60,2
7	7,3	92,7	2,4	9,3	81,0	2,3	97,7	16,0	19,7	62,0
8	5,1	94,9	3,2	9,8	81,9	5,5	94,5	16,8	19,2	58,5
9	0,8	99,2	5,8	9,0	84,4	4,4	95,6	16,2	18,9	60,5
10	7,0	93,0	2,5	12,7	77,8	4,0	96,0	20,6	15,6	59,8
11	8,8	91,2	1,4	13,9	75,9	4,3	95,7	18,1	18,5	59,1
12	7,5	92,5	2,4	14,0	76,1	4,5	95,5	17,1	17,8	60,6
13	6,6	93,4	3,4	9,8	80,2	6,6	93,4	16,4	17,7	59,3
14	6,6	93,4	2,4	7,8	83,2	3,6	96,4	19,9	23,5	53,0
15	6,1	93,9	3,2	14,7	76,0	4,4	95,6	17,7	20,0	57,9
16	6,7	93,3	2,0	10,6	80,7	6,8	93,2	18,1	23,6	51,5
17	8,9	91,1	7,0	13,5	70,6	6,0	94,0	24,4	18,3	51,3
18	7,6	92,4	0,9	14,4	77,1	4,8	95,2	22,0	19,0	54,2
19	7,9	92,1	1,4	13,4	77,3	4,0	96,0	20,9	20,0	55,1
20	6,1	93,9	8,3	13,3	72,1	5,5	94,5	14,3	21,2	59,0
21	7,5	92,5	16,2	13,8	62,5	20,1	79,9	17,0	12,7	50,2
22	8,9	91,1	21,4	10,5	59,2	3,0	97,0	23,8	17,1	56,1
23	14,4	85,6	3,9	11,5	70,2	6,7	93,3	18,0	18,1	57,2

Важный показатель исследуемого процесса гидролиза — степень извлечения жира, которая колеблется от 4,2 (при 130 °С) до 14,5 % (при 160 °С) массы сырья. При более длительном процессе термолиза ухудшается качества жира, он гидролизуется и частично окисляется, поэтому для сохранения качества рационально и необходимо его предварительное отделение путем экстракции в горячую воду из измельченного сырья.

Рассчитанные по данным табл. 1 величины выхода высушенных продуктов гидролиза, полученных из голов копченой кильки методом высокотемпературного гидролиза при разных режимах, представлены в табл. 2. Особенностью высокотемпературного гидролиза вторичного шпротного сырья стало образование в гидролизованной массе отдельной фракции водно-белково-жировой эмульсии, его не наблюдалось при обработке некопченого рыбного сырья [Мезенова и др., 2018а, б; Мезенова, 2019]. Повышенное количество эмульсии формируется при обработке жирного сырья (содержание жира более 20 %) без предварительного отделения жира (табл. 2, эксперименты 5, 6, 17, 18, 22).

Таблица 2

Выходы высушенных протеиновых и минерализованных композиций, а также белково-жировой эмульсии из голов копченой кильки при разных способах гидролиза

Table 2

Yield of dried protein, mineral compounds, and protein-fat emulsion from smoked sprat heads, with certain parameters of hydrolysis

№ эксперимента	Характеристика гидролизной обработки		Протеиновая сублимированная водорастворимая добавка		Белково-водно-жировая эмульсия	Минерализованный осадок	
	Вид гидролиза	Параметры гидролиза: Т — температура сырья, °С τ — продолжительность, мин	Выход, %		Выход, % к массе сырья	Выход, %	
			к массе пробы до сушки	к массе исходного сырья		к массе образца до сушки	к массе сырья
1	Термолиз; без предварит. отделения жира	Т = 130 τ = 85	7,6	6,91	0,12	31,2	22,0
2	То же	Т = 135 τ = 75	5,0	4,09	0,17	30,6	24,8
3	«	Т = 130 τ = 85	5,3	5,11	0,21	29,4	23,7
4	«	Т = 160 τ = 170	8,9	10,0	1,87	Образцы были неприемлемыми для пищевого использования по внешним характеристикам	
5	«	Т = 130 τ = 80	5,4	4,70	3,16	30,7	26,4
6	«	Т = 130 τ = 80	5,5	4,10	2,95	28,3	26,8
7	Термолиз, с предварит. отделением жира	Т = 130 τ = 70	5,6	4,70	1,31	31,3	24,6
8	Термолиз, без предварит. отделения жира	Т = 130 τ = 75	5,4	4,40	0,35	28,6	27,2
9	Термолиз, с предварит. отделением жира	Т = 130 τ = 75	5,4	4,60	0,22	33,0	25,5
10	Термолиз, без предварит. отделения жира	Т = 130 τ = 75	5,3	4,90	0,19	29,9	20,3

Окончание табл. 2
Table 2 finished

№ эксперимента	Характеристика гидролизной обработки		Протеиновая сублимированная водорастворимая добавка		Белково-водно-жировая эмульсия	Минерализованный осадок	
	Вид гидролиза	Параметры гидролиза: T — температура сырья, °C τ — продолжительность, мин	Выход, %		Выход, % к массе сырья	Выход, %	
			к массе пробы до сушки	к массе исходного сырья		к массе образца до сушки	к массе сырья
11	Термолиз, без предварит. отделения жира	T = 130 τ = 75	5,0	5,50	0,13	31,3	20,9
12	Термолиз, с предварит. отделением жира	T = 130 τ = 80	5,2	5,30	0,27	31,3	21,8
13	Термолиз, с предварит. отделением жира	T = 130 τ = 75	6,7	6,90	0,37	32,9	22,6
14	Предварит. отделение жира, ферментолиз (протосубтилин, 0,5 % массы)	T = 130 τ = 75	8,4	9,70	0,48	36,0	20,7
15	Термолиз, без предварит. отделения жира	T = 130 τ = 80	5,0	5,70	0,42	32,3	20,7
16	Предварит. ферментолиз (алкалаза 0,25 % массы) и предварит. отделение жира, термолиз	T = 130 τ = 75	8,5	9,80	1,12	30,7	22,8
17	Термолиз, без предварит. отделения жира	T = 130 τ = 75	7,8	6,30	5,68	39,1	35,1
18	Термолиз, без предварит. отделения жира	T = 130 τ = 75	7,5	5,40	4,12	35,9	34,4
19	Термолиз, без предварит. отделения жира	T = 130 τ = 85	7,9	6,70	2,46	34,9	33,1
20	Термолиз, с предварит. отделением жира	T = 130 τ = 90	7,3	6,40	0,16	37,3	29,0
21	Термолиз, без предварит. отделения жира	T = 130 τ = 75	8,6	6,60	0,69	38,4	34,0
22	Термолиз, без предварит. отделения жира	T = 130 τ = 90	5,1	4,10	2,32	40,2	32,5
23	Термолиз, без предварит. отделения жира	T = 130 τ = 85	7,0	5,30	0,96	32,8	31,1

Из данных табл. 2 следует, что выход сублимированных белковых гидролизатов колеблется от 5,5 до 9,8 % массы обработанного вторичного сырья. Наибольший выход (10,0 %) получен при температуре термолиза 160 °С в течение 170 мин, однако при этом осадочная фракция оказалась неприемлемой по органолептическим показателям качества (темная пережженная масса со специфическим запахом), поэтому данный режим признан неприемлемым.

Степень и характер экстракции протеинов из голов копченой кильки в образующиеся фракции при различных режимах термолиза и предварительной обработке сырья иллюстрируется балансами по содержанию протеиновых веществ в различных фракциях гидролизата (табл. 3).

Таблица 3

Баланс протеиновых веществ при гидролизе копченых голов кильки различными способами (степень извлечения белка в гидролизат и минерализованный осадок)

Table 3

Balance of protein substances obtained in hydrolysis of smoked sprat heads, with certain parameters (degree of protein extraction into the hydrolysate and mineralized fraction)

№ эксперимента (характеристику см. в табл. 2)	Содержание протеина в сырье		Содержание протеина в сухом гидролизате			Содержание протеина в сухом минерализованном осадке		
	%	г	%	г	Степень извлечения протеина в гидролизат, % от протеина сырья	%	г	Степень извлечения протеина, % от протеина сырья
1	19,60	293,8	60,1	33,20	11,3	57,20	100,7	34,3
2	19,20	283,3	80,0	50,80	17,9	59,50	237,4	83,1
3	19,20	287,6	74,2	57,80	20,1	61,70	245,3	86,8
4	19,20	287,6	88,4	133,20	46,3	52,10	242,1	72,5
5	19,20	287,6	78,9	55,30	19,2	65,80	260,6	85,6
6	19,20	287,5	80,3	49,30	17,1	60,20	241,7	84,1
7	19,20	287,5	81,0	56,78	19,7	62,0	228,9	79,6
8	19,20	287,5	81,9	54,40	18,9	58,50	238,4	82,9
9	19,20	287,5	84,4	58,0	20,2	60,50	231,2	80,4
10	17,90	269,2	77,8	57,50	21,4	59,80	181,7	67,5
11	17,90	259,7	75,0	59,70	23,0	59,10	175,6	67,7
12	17,90	249,5	75,1	55,0	22,0	60,60	174,2	69,8
13	17,90	269,3	76,1	77,70	28,9	59,30	201,1	74,7
14	19,20	285,5	83,2	121,10	42,4	53,0	164,3	57,6
15	17,90	269,2	76,0	64,70	24,0	57,30	178,2	66,2
16	17,90	269,2	80,7	118,0	43,8	51,50	151,6	56,3
17	21,94	329,1	70,6	67,50	20,5	51,20	269,8	82,0
18	21,94	329,1	77,1	62,90	19,1	51,15	263,2	70,0
19	21,94	329,1	89,6	103,80	27,2	50,14	248,5	75,5
20	21,94	329,1	72,1	68,80	20,9	59,0	258,6	78,6
21	21,94	329,1	62,5	64,60	19,6	50,15	256,0	77,8
22	21,90	329,1	59,2	36,60	11,1	56,14	273,4	83,1
23	21,90	329,1	53,8	39,20	11,0	58,40	283,1	81,3

Данные табл. 3 показывают, что только высокотемпературным термолизом при 130 °С удается выделить в виде сухого гидролизата от 11,3 до 43,8 % протеина, содержащегося в сырье. При повышении температуры термолиза до 160 °С в гидролизат переходит до 46,3 % белка от содержащегося в сырье, что значительно выше средних значений (эксперимент № 4). Существенно, что количество протеина, остающегося в сухих минерализованных осадках, составляет 52,1–62,7 %, что свидетельствует о его трудной гидролизуемости и низкой степени перехода в растворимое состояние. Следует

отметить, что предварительное отделение жира на степень извлечения протеина из сырья не влияет: в эксперименте № 7 в гидролизат извлекается 19,7 % протеина, что находится на уровне средних значений. Наибольшее влияние на степень извлечения протеина в водорастворимый гидролизат оказывает предварительный ферментолиз: в эксперименте № 16 в сухом гидролизате оказывается 43,8 % протеина от его содержания в сырье, при этом в минерализованном осадке оказывается минимальное значение — только 56,3 % протеина от его исходного содержания.

Выводы по рациональным параметрам извлечения протеинов и жира из копченого вторичного рыбного сырья методом высокотемпературного гидролиза можно сделать по материальным балансам основных веществ реакционной массы с учетом химического состава сырья по операциям. В табл. 4 и на рисунке показаны основные операции технологии и количественные результаты гидролизного эксперимента № 16, в котором получены наилучшие показатели массового выхода протеиновых веществ в водный раствор.

Таблица 4

Содержание белка, минеральных веществ, жира, воды в головах копченой кильки (сырье) и в конечных продуктах гидролиза (режим: предварительный ферментолиз, ферментный препарат Alcalase 2,5 L (Novozymes, Дания) 0,25 %, 180 мин при 60 °С, предварительное обезжиривание; термолиз 75 мин, Т = 130 °С), %

Table 4

Content of protein, minerals, fat, and moisture in the smoked sprat heads (raw materials) and in the final products of hydrolysis in regime of preliminary fermentolysis by Alcalase 2.5 L 0.25 % (Novozymes) under 60 °C in 180 min., after degreasing by thermolysis under 130 °C in 75 min.

Сырье и продукты гидролиза	Гидролизуемая масса, г	Содержание органических веществ	Вода	Сухие вещества	В том числе		
					Протеин	Зола	Жир
Масса измельченного рыбного сырья и вносимой воды до гидролиза	3000 (сырье + вода, 1 : 1)	100	81,77	18,23	9,0	2,6	6,63
Белково-минеральный остаток влажный	715	23,8	64,34	35,66	20,1	9,2	6,36
Влажный протеиновый гидролизат	1780	59,3	91,88	8,12	7,4	0,7	0,02
Жир	130,3	4,3	–	–	–	–	–
Белково-жировая эмульсия	26	0,9	51,30	48,70	6,8	0,9	41,0
Сублимированный протеиновый гидролизат	155	10,3	6,70	93,30	80,7	10,6	2,0
Высушенный минерализованный осадок	255,2	17,0	6,80	93,20	51,5	23,6	18,10

На рисунке видно, что из 1000 кг сырья можно получать 103,3 кг протеинового порошка, 86,9 кг жира, 17,3 кг эмульсии, 170,2 кг белково-минерального сухого остатка. Данные органические композиции обладают ценным биопотенциалом (табл. 4) и могут быть рекомендованы к использованию в качестве пищевых добавок [Мезенова и др., 2018в]. Полученные данные потенциально свидетельствуют об экономической рентабельности предложенной комплексной переработки отходов шпротного производства, что обусловлено в первую очередь низкой себестоимостью вторичного сырья и подтверждается экономическими расчетами, проведенными для некопченых рыбных отходов применительно к рыбоперерабатывающим предприятиям Калининградской области [Хелинг, Волков, 2015].

Особенность данной гидролизной технологии — образование белково-водно-жировой эмульсии, которая даже при предварительном отделении жира и жестком режиме термогидролиза (130 °С) оказывается очень стойкой. Это объясняется эмульгирующим действием свободных жирных кислот и пептидов, образующихся в системе. При этом

Ферментолиз голов копченой кильки - 2 ч, 60 °С, ФП Alcalase 2,5 L 0,25%; Термолиз 1 ч, 130 °С

Ввод материала
1000

Исход. сырье	%	кг
СВ	36,31	363,1
Мин. вещ.	5,10	51,00
Протеин	17,95	179,50
Жир	13,26	132,6
Влага	63,69	636,90
Сумма		1000,00

Вода
1000

Смесь	%	кг
СВ	18,155	363,1
Мин. вещ.	2,55	51,00
Протеин	8,98	179,50
Жир	6,63	132,6
Влага	81,845	1636,90
Сумма		2000,00

Термолиз 130 °С 1 ч

Гидролизат	%	кг
СВ	18,155	363,1
Мин. вещ.	2,55	51,00
Протеин	8,975	179,50
Жир	6,63	132,6
Влага	81,845	1636,90
Сумма		2000,00

Декантер

Тв. фаза	%	кг
СВ	35,61	169,74
Мин. вещ	9,19	43,81
Протеин	20,06	95,62
Жир	6,36	30,32
Влага	64,39	306,93
Сумма		476,67

Протеин.-жир. фаза	%	кг
СВ	14,79	190,94
Мин. вещ.	0,61	7,87
Протеин	6,88	88,87
Жир	7,30	94,20
Влага	85,21	1099,92
Сумма		1290,87

Лиофильная сушка

Влага
306,51

Жир
86,8667

Сепаратор

Протеин. фаза	%	кг
СВ	8,06	95,65
Мин. вещ.	0,65	7,71
Протеин	7,39	87,69
Жир	0,02	0,24
Влага	91,94	1091,02
Сумма		1186,67

Эмульсия	%	кг
СВ	48,64	8,43
Мин. вещ	0,93	0,16
Протеин	6,76	1,17
Жир	40,95	7,10
Влага	51,36	8,90
Сумма		17,33

Лиофильная сушка

Влага
1083,33

Сухой бел-мин. осадок	%	кг
СВ	96,13	163,57
Мин. вещ	23,59	40,14
Протеин	54,48	92,70
Жир	18,06	30,73
Влага	3,87	6,59
Сумма		170,16

Протеин. порошок	%	кг
СВ	93,30	96,41
Мин. вещ.	8,61	8,90
Протеин	82,68	85,44
Жир	2,01	2,08
Влага	6,70	6,92
Сумма		103,33

Вход мин. вещ. кг	51,00
Мин. вещ. кг	40,14
Выход %	78,71
Вход протеин кг	179,50
Протеин кг	92,70
Выход %	51,64522
Вход жир кг	132,6
Жир кг	30,73
Выход жир %	23,17564

Вход жир кг	132,60
Жир кг	86,87
Выход %	65,51

Вход мин. вещ. кг	51,00
Мин. вещ. кг	8,90
Выход %	17,45
Вход протеин кг	179,50
Протеин кг	85,44
Выход %	47,59666
Вход жир кг	132,6
Жир кг	2,08
Выход жир %	1,566365

Вход мин. вещ. кг	51,00
Мин. вещ. кг	0,16
Выход %	0,32
Вход протеин кг	179,50
Протеин кг	1,17
Выход %	0,65278
Вход жир кг	132,6
Жир кг	7,10
Выход жир %	5,35294

Выход/сырье

Материал	1000
Сух. мин. ост.	170,16
Выход	17,02

Материал	1000
Жир	86,87
Выход	8,69

Материал	1000
Протеин. порошок	103,33
Выход	10,33

Материал	1000
Эмульсия	17,33
Выход	1,73

Технологическая схема и пооперационные материальные балансы сухих веществ, протеина, жира, минеральных веществ, воды в комплексной технологии переработки копченых голов кильки по наиболее рациональному способу (предварительное отделение в сырье жира, предварительный ферментолиз голов кильки ферментным препаратом Alcalase 2,5 L)

Technological scheme and post-operational material balances of dry substances, protein, fat, minerals, and moisture for the complex technology of smoked sprat heads processing with the most rational parameters of hydrolysis (experiment № 16 with preliminary separation of fat and preliminary fermentolysis with Alcalase 2.5 L)

эмульсия не разделяется при фракционировании центрифугированием и количество ее может достигать существенных значений (2–3 % массы сырья).

Полученные композиции по своим свойствам отвечали требованиям безопасности, предъявляемым к пищевым технологическим добавкам [Мезенова и др., 2014, 2018в], в том числе по содержанию бенз(а)пирена, который потенциально может присутствовать в копченом сырье [Мезенова, 2019]. С учетом установленного химического состава (табл. 4) был сделан вывод о рациональности применения полученных композиций в качестве обогащающих добавок для введения в состав соответствующих продуктов, в том числе функциональных [Курчаева и др., 2015]. Готовые композиции имели органолептические свойства, свойственные пищевым добавкам, во вкусе и аромате присутствовали приятные ароматы копчености («шпротные» оттенки). Продукты гидролиза были апробированы в качестве пищевых добавок в составе различных продуктов. Протеиновая добавка вводилась в состав сосисок, жир — в рецептуру майонеза и в качестве масляной заливки в натуральных консервах из скумбрии, минерализованная добавка — в составе печеночных паштетов. Жидкая эмульсионная белково-жировая добавка была положительно апробирована в составе крекеров и галет как источник полезных жирных кислот и пептидов, а также приятных вкусо-ароматических оттенков [Мезенова, 2019].

Заключение

Рациональное решение задачи высокотемпературного гидролиза вторичного копченого рыбного сырья, позволяющее получать максимальное количество наиболее ценного водорастворимого протеинового гидролизата и наилучшие показатели по экстракции жировой фракции, — это комбинированный способ гидролиза с предварительными обезжириванием и ферментированием алкалазой при окончательном термогидролизе в автоклаве при температуре 130 °С в течение 60 мин. В данном случае выход сублимированного протеинового гидролизата составляет 10,3 % от массы сырья при содержании в нем воды 6,7 %, протеина 82,7, жира 2,0 и минеральных веществ 8,6 %. Степень экстракции протеиновых продуктов в гидролизат составляет 48,0 % от первоначального содержания белка в сырье. Выход осадочной фракции белково-минерально-жирового характера составляет 17,0 % при содержании воды 3,9, протеина 54,5, жира 18,1, минеральных веществ 23,6 %. При этом протеиновые, жировые и минерализованные, а также белково-жировые эмульсионные композиции, полученные при гидролизе, отвечают требованиям, предъявляемым к пищевым добавкам, имеют приятные органолептические характеристики, безопасны. Продукты гидролиза положительно апробированы в качестве пищевых добавок в составе различных продуктов. Установленные рациональные параметры переработки вторичного копченого рыбного сырья позволяют рекомендовать их рыбоконсервным и коптильным производствам для комплексного использования ценного биопотенциала, что экономически и экологически рентабельно.

Финансирование

Результаты настоящего исследования были получены в рамках выполнения НИОКР по гранту Фонда содействия инновациям «РАЗВИТИЕ — НТИ МАРИНЕТ» по теме: «Разработка технологической линии безотходного производства высокобелковых функциональных продуктов из вторичного рыбного сырья» (Проект № 42655 ProFiShip, 2018-2019).

Соблюдение этических стандартов

Настоящая статья не содержит каких-либо исследований с использованием животных в качестве объектов.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Информация о вкладе авторов

О.Я. Мезенова и Л.С. Байдалинова разработали концепцию и план исследования, принимали участие в анализе и интерпретации данных. О.Я. Мезенова подготовила первую версию статьи, В.И. Шендерюк участвовал в обсуждении и одобрил статью перед подачей на публикацию. Н.Ю. Мезенова, С.В. Агафонова провели все эксперименты по гидролизу вторичного рыбного сырья и осуществили обработку полученных данных. Е.А. Казимирова определяла химический состав образцов.

Список литературы

Курчаева Е.Е., Артемов Е.С., Глотова И.А. и др. Инновационные подходы к созданию продуктов питания функциональной направленности // Технологии и товароведение сельскохозяйственной продукции. — 2015. — № 1. — С. 65–71.

Мезенова О.Я. Биотехнологические способы получения протеиновых и белково-минеральных добавок из вторичного рыбного сырья коптильных производств // Изв. вузов. Пищ. технология. — 2019. — № 2–3(368–369). — С. 68–71.

Мезенова О.Я., Мезенова Н.Ю., Байдалинова Л.С. Гидролизаты рыбной чешуи в составе биологически активных добавок для спортсменов // Изв. ТИНРО. — 2014. — Т. 177. — С. 287–294.

Мезенова О.Я., Хелинг А., Мерзель Т. Биопотенциал вторичного рыбного сырья // Изв. вузов. Пищ. технология. — 2018а. — № 1(361). — С. 11–15.

Мезенова О.Я., Волков В.В., Мерзель Т. и др. Сравнительная оценка способов гидролиза коллагенсодержащего рыбного сырья при получении пептидов и исследование их аминокислотной сбалансированности // Изв. вузов. Прикл. химия и биотехнология. — 2018б. — Т. 8, № 4(27). — С. 83–94. DOI: 10.21285/2227-2925-2018-8-4-83-94.

Мезенова О.Я., Байдалинова Л.С., Городниченко Л.В. и др. Пищевые протеиновые и протеино-минеральные добавки, получаемые биотехнологическим путем из вторичного рыбного сырья Калининградской области // Пищевая и морская биотехнология : мат-лы 7-й междунар. науч.-практ. конф. — Калининград : БГАРФ, 2018в. — Ч. 4. — С. 71–80.

Хелинг А., Волков В.В. Протеины из вторичного сырья — инновационные компоненты в экологичном промышленном производстве // Изв. КГТУ. — 2015. — № 38. — С. 83–92.

References

Kurchaeva, E.E., Artemov, E.S., Glotova, I.A., Tertychnaya, T.N., Kalashnikova, S.V., and Khodykina, O.I., Innovative approaches to the creation of food products of functional orientation, *Technologies and commodity science of agricultural products*, 2015, no. 1, pp. 65–71.

Mezenova, O.Ya., Biotechnological methods of obtaining protein and protein-mineral supplements from secondary fish raw materials of smoke productions, *Izv. vuzov. Pishch. tekhnologiya*, 2019, no. 2–3(368–369), pp. 68–71.

Mezenova, O.Ya., Hoehling, A., and Moersel, T., Biopotential of secondary fish raw materials, *Izv. vuzov. Pishch. tekhnologiya*, 2018a, no. 1(361), pp. 11–15.

Mezenova, O.Ya., Volkov, V.V., Moersel, T., Grimm. T., Kuehn, S., Hoehling, A., and Mezenova, N.Yu., A comparative assessment of hydrolysis methods used to obtain fish collagen peptides and investigation of their amino acid balance, *Izv. vuzov. Prikl. khimiya i biotekhnologiya*, 2018b, vol. 8, no. 4(27), pp. 83–94. doi 10.21285/2227-2925-2018-8-4-83-94

Mezenova, O.Ya., Baidalinova, L.S., Gorodnichenko, L.V., Volkov, V.V., and Mezenova, N.Yu., Food protein and protein-mineral additives, obtained by biotechnological way from secondary fish raw materials of Kaliningrad region, in *Mater. 7 mezhdunar. nauchno-prakt. konf. "Pishchevaya i morskaya biotekhnologiya"* (Proc. 7th Int. Sci. Tech. Conf. "Food and Marine Biotechnology"), Kaliningrad: BFFSA, 2018c, part 4, pp. 71–80.

Mezenova, O.Ya., Mezenova, N.Yu., and Baydalinova, L.S., Hydrolyzates of fish scales consisting of biologically active supplements for athletes, *Izv. Tikhookean. Nauchno–Issled. Inst. Rybn. Khoz. Okeanogr.*, 2014, vol. 177, pp. 287–294.

Heling, A. and Volkov, V.V., Proteins from recycled materials — innovative components in environmentally friendly industrial production, *Izv. KSTU*, 2015, no. 38, pp. 83–92.

Поступила в редакцию 4.02.2020 г.

После доработки 13.02.2020 г.

Принята к публикации 20.02.2020 г.