УДК 639.2639.2.068

А.И. Кириллов[1], А.А. Линчевская[2], Е.Э. Куприна[3]

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА КОЛЛАГЕН- И МИНЕРАЛСОДЕРЖАЩИХ ВТОРИЧНЫХ РЕСУРСОВ РЫБОПЕРЕРАБОТКИ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ЭКСТРАГИРОВАНИЯ

Открытое акционерное общество
«Научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт по развитию и эксплуатации флота»
190000, Санкт-Петербург, Малая Морская ул., д. 18-20.

Разработан экологически безопасный способ экстрагирования белковых, минеральных веществ и жира из вторичных ресурсов переработки рыбы с использованием электрохимически полученных экстрагентов. Существующие методы экстракции непригодны в судовых условиях, так как требуют хранения концентрированных кислот и щелочей, загрязняют окружающую среду, снижают качество экстрагируемых веществ. Разработанный авторами способ позволяет осуществлять переработку отходов от разделки рыбы на судах с получением белкового концентрата, минерального преципитата, и жира. В настоящее время вторичные ресурсы рыбопереработки недоиспользуются, в судовых условиях отходы от разделки выбрасывают за борт.

Ключевые слова: электрохимический способ, переработка отходов рыбы на судах, экстракция коллагена

Концепция развития рыбного хозяйства Российской федерации на период до 2020 года 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.

При переработке рыбы и нерыбного сырья на судах образуется от 30 % до 70 % отходов [1], содержащих большое количество ценных белков, жиров и минералов, которые в основном выбрасывают, ввиду нерентабельности транспортировки. Это приводит к потере данного вида сырья и загрязнению окружающей среды.

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 и биологически активных добавок. Существенную часть вторичных ресурсов составляют отходы от разделки рыбы на филе, содержащие большое количество костной ткани. Эти отходы представляют собой хребтовые кости с прирезями мышечной ткани, головы, плавниковые и хвостовые окончания.

Кожа, голова и плавники рыб являются ценным источником белково-липидных компонентов, а костные ткани – поставщиками минеральных веществ [2]. Существует проблема рационального использования данного вида сырья и создания экономически выгодной технологии его переработки на дорогостоящие биологически активные вещества: коллаген, глюкозамин, хондроитинсульфат, полиненасыщенные жирные кислоты, фосфолипиды, биологический кальций и др.

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

Коллагенсодержащее сырье богато ценными минеральными веществами, включает достаточное количество аминокислот, физиологически активных веществ. 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 биологически активными веществами, стимуляция регенерации собственных тканей организма.

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

Существуют различные технологии экстракции веществ из отходов, большинство из которых предполагает обработку кислотами, щелочами, ферментами и органическими растворителями.

[1] Кириллов Александр Игоревич, бакалавр химии и технологии, науч. сотр. лаб. 36, ОАО «Гипрорыбфлот», e-mail: elkuprina@yandex.ru
[2] Линчевская Анастасия Александровна, студентка, Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики. Институт холода и биотехнологий. Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, д. 9, e-mail: elkuprina@yandex.ru
[3] Куприна Елена Эдуардовна, д-р техн. наук, зав. лабораторией, ОАО «Гипрорыбфлот», e-mail: elkuprina@yandex.ru

Дата поступления – 19 марта 2013 года

В институте Гипрорыбфлот в лаборатории инновационных технологий и экологических проблем переработки гидробионтов была предложена новая электрохимическая технология переработки отходов от разделки рыбы с получением белкового концентрата, минерального преципитата и жира.

В качестве объектов исследования были выбраны:

1. отходы от разделки трески на филе, представляющие собой хребтовую кость с прирезями мяса и хвостовой плавник;
2. кожа трески;
3. отходы от разделки скумбрии на филе, представляющие собой хребтовую кость с прирезями мяса, а также хвостовой плавник.

Тресковые были выбраны как один из наиболее добываемых в Северном бассейне видов рыб. Отходы трески не содержали голов и внутренностей, что необходимо для данной технологи, так как она предусматривает переработку сырья на пищевой белковый гидролизат, минеральный преципитат. Головы и внутренности содержат множество непригодных в пищу компонентов, их целесообразнее использовать в производстве ферментов.

Кожа трески рассматривалась как отдельный вид вторичных ресурсов с целью выявления возможности приготовления водорастворимого коллагена электрохимическим способом.

Скумбрия была выбрана как представитель рыб с высоким содержанием жира. Из отходов от разделки скумбрии помимо белкового концентрата, минерального преципитата получали жир.

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

Вид отходов	Влажность %	Зола, %	$N_{об\ щ}$, %	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	2,2	477
Содержание сухих веществ, %	23,6	65,9	5,9
Содержание сухих веществ в пересчете на 100г сырья, г	23,6	1,45	28,15

Таблица 3. Материальный баланс переработки отходов скумбрии

	Исходное сырье	Костный остаток	Белковый раствор	Жир
Масса в пересчете на 100г сырья, г	100	3	587	3
сухих веществ, %	34,67	41,65	6,2	100
сухих веществ пересчете на 100г сырья, г	34,67	1,25	36,42	3

Для экстрагирования нутриентов из сырья были использованы электролизеры оригинальной конструкции [6].

При разработке технологии были изучены различные параметры проведения технологических процессов: pH, тип и концентрация электролитов, степень диспергирования сырья, температура, соотношения сырье: растворитель и др. Была изучена зависимость содержания растворенных компонентов в водной фазе от времени экстрагирования (рисунок 1).

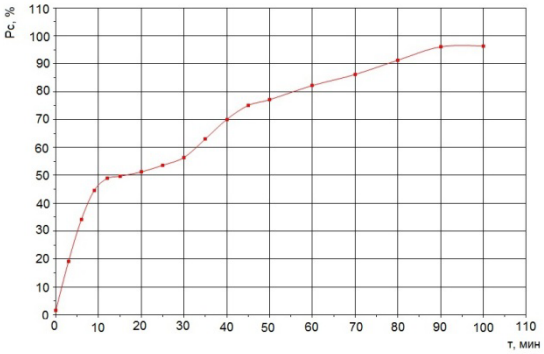


Рисунок 1. Зависимость отношения (Pc) массы экстрагированных нутриентов к массе исходной навески (в пересчете на сухое вещество) от времени (т) и способа экстракции

Как следует из данных рисунка 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.

Так же были определены технологические параметры, обеспечивающие наибольшую степень экстрагирования белков (pH, температура, время), из сырья. Не менее важной задачей было исследование и определение электрохимических параметров электролиза, исключающих вредное воздействие окислителей на белковые продукты при обработке в анодной камере электролизера.

На основе ранее проведенных исследований 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 перемешивания несущественно влияет на процесс экстрагирования белков, так как на первом этапе обработки он внутридиффузионный, а на втором, хотя и внешнекинетический, но лимитированный химической реакцией взаимодействия с экстрагентом;

2) степень диспергирования сырья до размера частиц (3-5)·10', 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 нецелесообразно 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 $Ом^{-1}·м^{-1}$ 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 равном 5 В/см и превышением значений ПДК электролитов в жидких белковых продуктах – 0,3N для NaCl и 0,03N для Na_2SO_4. Использование других электролитов нецелесообразно из-за низких ПДК. При получении жидких белковых гидролизатов или белковых концентратов пищевого назначения в качестве электролита пригоден для использования только раствор NaCl, преимущественно 0,15N. При производстве микробиологического белкового гидролизата для снижения вероятности окисления белков во время анодной обработки следует использовать комбинацию NaCl и Na_2SO_4 (1 : 2) в концентрации 0,15N;

4) при обработке белоксодержащего сырья следует использовать величину i = 500-750А/м^2 (при выбранной концентрации электролитов 0,1-0,3N). Увеличение плотности тока > 750А/м^2 нецелесообразно из-за омического нагрева, резкого возрастания U и, соответственно, W (из-за крутизны вольтамперной характеристики установок типа УПХ), а также опасности поляризационной коагуляции белков, особенно на начальных этапах электрохимической обработки;

5) нейтрализацию белковых растворов с pH 10,5-11,5 после катодной обработки следует осуществлять соляной кислотой в эквимолярном количестве в случае их использования в пищевой или кормовой промышленности. В качестве электролитов целесообразно использовать NaCl в суммарной концентрации 0,15N±0,1N и контролировать концентрацию активного хлора;

Технологическая схема переработки отходов от разделки гидробионтов электрохимическим способом разрабатывалась с учетом перечисленных положений (рисунок 2). В качестве рациональных были выбраны следующие параметры переработки отходов:

- электрохимическая обработка осуществляется до pH ≥12,2±0,1;
- температура нагрева белковой суспензии 85±5°С;
- время термостатирования составляет 30 мин.

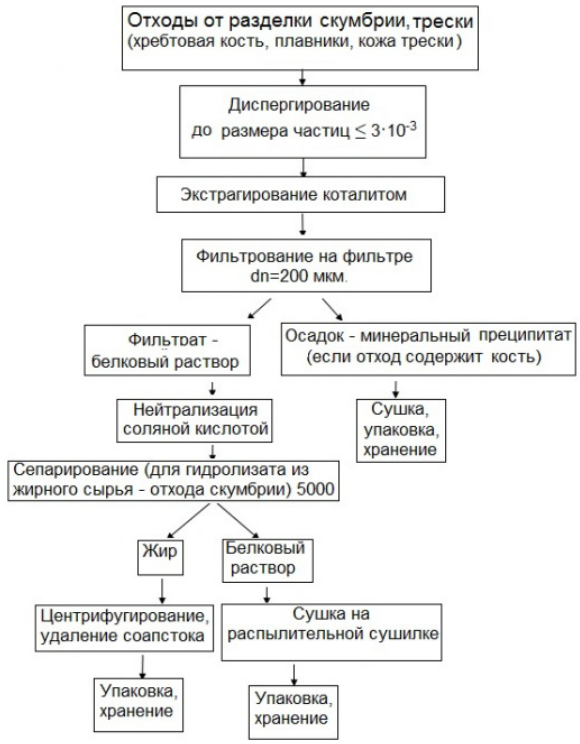


Рисунок 2. Технологическая схема переработки отходов от разделки рыб

Сырье диспергировали до размера частиц 5·10^{-3} м, смешивали с экстрагирующим раствором с гидромодулем 1 : 6. Выдерживали 30 минут при температуре 85°С, после чего разделяли на фильтре на белковый концентрат и минеральный преципитат. Белковый концентрат нейтрализовали до pH = 7, и (в случае с жирным сырьем) отделяли жир на сепараторе.

Так были получены продукты: минеральный преципитат, белковый концентрат, жир. Основные свойства полученных продуктов представлены в таблицах 4-6.

Таблица 4. Физико-химические характеристики белкового раствора.

Вид отхода	Влажность, %	Зола, %	$N_{общ}$, %	$N_{амин}$, %	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, %	$N_{общ}$, %	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

В результате проведенных исследований были установлены оптимальные параметры электрохимического экстрагирования ценных компонентов из отходов рыб семейства тресковых и скумбриевых. Была разработана и обоснована комплексная технология переработки отходов от разделки рыбы на судах с использованием электрохимического способа. Разработанная технология имеет ряд преимуществ по сравнению с известными способами экстрагирования кислотами и щелочами, так как не требует использования опасных химических реактивов и в меньшей степени влияет на исходные свойства экстрагируемых веществ.

Литература

1. *Землякова Е.С. Мезенова О.Я.* Биологически активные композиции остеотропного и хондропротекторного действия на основе вторичного сырья гидробионтов. Калининград: КГТУ, 2011. 169 с.

2. *Суховертова Г.Ю.* Биохимическая характеристика хрящевой ткани гидробионтов и технология БАД к пище: дис. … канд. техн. наук.. Владивосток, ФГУП «ТИНРО-центр», 2006. 157 с.

3. *Воробьев В.И.* Использование рыбного коллагена и продуктов его гидролиза // Известия КГТУ. 2008. № 13. С. 55-58.

4. *Михайлов А.Н.* Химия и физика коллагена кожного покрова. М.: Легкая индустрия, 1980. 232 с.

5. *Мазуров В.П.* Биохимия коллагеновых белков. М.: Медицина, 1974. 248 с.

6. Способ растворения белка: пат. № 2110926 Рос. Федерация; рег. № 96100912/13; заявл.11.01.96; опубл.20.05.98. Бюл. №14.