

УДК 664.959.5:[636.084.413:636.5]  
ББК [36.94-1:36.817]:47.22(235,2+961)

*Д. С. Язенкова, М. Е. Цибизова*

## ФЕРМЕНТАЦИЯ РЫБНОГО СЫРЬЯ КАК ОДИН ИЗ ЭТАПОВ ПОЛУЧЕНИЯ СТРУКТУРООБРАЗОВАТЕЛЯ ИЗ КОСТНОЙ ТКАНИ

*D. S. Yazenkova, M. E. Tsibizova,*

## FERMENTATION OF FISH RAW MATERIALS AS ONE OF THE STAGES OF STRUCTURE-FORMING AGENT MANUFACTURE FROM THE BONE TISSUE

Изучена возможность использования ферментативной обработки костного рыбного сырья в технологии получения структурообразователя. Установлены оптимальные технологические параметры предварительной ферментативной обработки костной ткани рыбного сырья. Изучен химический состав костного сырья до и после ферментативной обработки.

**Ключевые слова:** костное сырье, химический состав, ферментация, структурообразователь.

The possibility to use fermentation processing of the bone fish raw material in the technology of obtaining the structure-forming agent is investigated in the paper. The optimum technological parameters of preliminary enzymatic processing of bone tissue of raw materials. The chemical composition of the bone raw material before and after enzymatic processing is studied.

**Key words:** bone tissue, chemical composition, fermentation, structure-forming agent.

### Введение

Проведенный нами анализ тенденций переработки промышленного сырья Волго-Каспийского бассейна показал, что для производства мороженого филе широко используются такие виды рыб, как щука, сом, судак, а также объекты аквакультуры (толстолобик, карп). Известно, что при разделке рыбы на филе образуются коллагенсодержащие отходы, которые в настоящее время направляются в основном на получение кормовой продукции. Оценка образующихся объемов коллагенсодержащих отходов, получаемых при разделке промысловых рыб Волго-Каспийского бассейна, показывает, что эти рыбы содержат значительное количество коллагенсодержащих (голова, хребтовая кость, плавники, шкура, чешуя) частей. Общее содержание их колеблется от 49,4 до 54,4 %.

В качестве потенциального сырья для получения структурообразователей нами рассматривались позвоночная кость и плавники, выход которых составляет от 15,9 до 20,4 % от общей массы рыбы в зависимости от вида сырья. Нами не рассматривалась возможность использования кожи и чешуи рыб для получения структурообразующих соединений, т. к. технологические решения их переработки рассмотрены рядом авторов [1–3]. Использование голов для получения структурообразователя нецелесообразно, т. к. этот вид сырья используется для пищевых целей при получении суповых наборов.

Проведенное нами изучение химического состава и содержания коллагена в костных коллагенсодержащих отходах от разделки промысловых рыб показало, что костный скелет различных видов промысловых рыб имеет сходный химический состав и содержит от 17,0 до 18,3 % белка. Как известно, основной белок костной ткани – коллаген, фибриллярный белок, составляющий основу коллагеновых волокон соединительной ткани и обеспечивающий её прочность.

Плавники рыб состоят из системы косточек, соединенных перепонками из соединительной ткани; к основаниям лучей плавников прикреплены мышцы. В практических условиях при удалении плавников вместе с костно-перепончатой частью отсекают некоторое количество мышечно-жировой ткани, что обогащает состав плавников протеинами и липидами [4].

Достаточно высокое содержание жира в коллагенсодержащих отходах промысловых рыб неблагоприятно, т. к. оказывает влияние на свойства клеевых бульонов при получении структурообразователя. Содержащийся в клеевых бульонах жир подвергается процессам окисления, что приводит к быстрой порче получаемого продукта и является источником «рыбного» запаха. Поэтому возникает необходимость обезжиривания, сущность которого заключается в освобожде-

нии пор, капилляров и межклеточных пространств от содержащегося жира для увеличения скорости диффузии между реагирующими веществами и активными центрами костной ткани.

В настоящее время накоплен отечественный и зарубежный опыт интенсификации и совершенствования обезжиривания с применением горячей воды, но потери коллагена при этом составляют 2–3 % в результате перехода в раствор клейдающих веществ. Применение растворителей также нецелесообразно, т. к. запах растворителей передается готовой продукции. Поэтому, на наш взгляд, наиболее рациональным способом обезжиривания коллагенсодержащих отходов промысловых рыб является применение предварительной ферментативной обработки данного сырья.

Кроме того, рыбное костное сырье после разделки содержит трудноотделимые остатки мышечной ткани, которые в последующем влияют на чистоту и прозрачность извлекаемого из них структурообразователя. Применение протеолитических ферментов также возможно, т. к., расщепляя белки, ферменты разрушают структуру ткани, тем самым способствуя высвобождению жира.

В связи с вышеизложенным целью работы являлось исследование возможности применения ферментативных технологий при получении структурообразователей из отходов рыбоперерабатывающей промышленности.

В соответствии с поставленной целью задачами исследования являлись:

- изучение химического состава и протеолитической активности (ПА) внутренних органов промысловых видов рыб;
- установление оптимальных технологических параметров предварительной ферментативной обработки костной ткани рыбного сырья;
- изучение химического состава костной массы рыбного сырья после ферментации.

#### **Материалы и методы исследования**

В качестве объектов исследования были использованы отходы от разделки промысловых рыб на филе: костный скелет, жидкий комплекс кислых протеиназ, полученный из внутренних органов промысловых рыб. Отходы от разделки промысловых рыб, мороженые, приобретены в рыболовецкой артели «Дельта-Плюс».

Изучение химического состава объектов исследования проводили стандартными методами [5]. Массовую долю коллагена, %, определяли по методу В. П. Воловиной, сущность которого заключается в экстрагировании фракции коллагеновых белков и последующем определении в экстрактах белкового азота [6]. Интенсивность процесса дезагрегации костной ткани промысловых рыб оценивалась по изменению азота концевых аминокетильных групп (ФТА) гидролизуемой смеси, определение которого проводилось в модификации Черногорцева [7]. Протеолитическая активность жидкого комплекса кислых протеиназ (ЖККП) определялась модифицированным методом Ансона с применением в качестве субстрата 1 %-го раствора казеината натрия [7].

#### **Результаты исследования и их обсуждение**

Для получения продукта с более высокими технологическими свойствами необходимо рассмотреть возможность отделения прирезей мяса от коллагенсодержащих костных отходов ферментативным способом. Этот способ может быть реализован с помощью внутренних органов данных рыб, выход которых также достаточно высок и варьирует от 10,1 до 14,3 % в зависимости от вида сырья.

Использование для гидролиза отдельных ферментных препаратов сдерживается несколькими факторами: ценой, доступностью, активностью по отношению к расщепляемому субстрату, т. е. субстратной специфичностью, оказывающей непосредственное влияние на степень деградации белка, которая определяется желаемой степенью расщепления и зависит от области применения получаемых белковых гидролизатов [8].

В качестве объектов исследования использовались внутренние органы щуки и судака, традиционно образующиеся в результате глубокой разделки промысловых рыб Волго-Каспийского бассейна. Выбор данного сырья обусловлен тем, что щука и судак относятся к хищным рыбам, поэтому желудочно-кишечный тракт (ЖКТ) данных рыб должен иметь более активную ферментную систему.

Нами был изучен химический состав внутренних органов промысловых рыб, выловленных весной и осенью (табл. 1).

**Химический состав внутренних органов  
промысловых объектов Волго-Каспийского бассейна**

| Сырьё          | Содержание, % |            |            |                     |
|----------------|---------------|------------|------------|---------------------|
|                | воды          | белка      | жира       | минеральных веществ |
| Осенний вылов  |               |            |            |                     |
| Щука           | 73,2 ± 0,3    | 13,2 ± 0,2 | 12,5 ± 0,1 | 1,1 ± 0,1           |
| Судак          | 70,6 ± 0,3    | 11,9 ± 0,1 | 16,5 ± 0,1 | 1,0 ± 0,1           |
| Весенний вылов |               |            |            |                     |
| Щука           | 77,3 ± 0,3    | 13,6 ± 0,1 | 7,9 ± 0,1  | 1,2 ± 0,1           |
| Судак          | 78,7 ± 0,3    | 12,3 ± 0,1 | 7,9 ± 0,1  | 1,1 ± 0,1           |

Для внутренностей промысловых рыб Волго-Каспийского бассейна характерны значительные колебания содержания жира, зависящие от сезона вылова и видовой принадлежности сырья (табл. 1).

Согласно данным табл. 1, содержание жира во внутренних органах частиковых рыб весеннего вылова составляет 7,9 %. В осенний период содержание жира также непостоянно и варьирует от 12,5 до 16,5 %. Изменяется содержание воды во внутренних органах – от 70,6 до 78,7 %. У рассмотренных видов рыб содержание белка достигает 11,9–13,6 %, содержание жира – до 16,5 %, что позволяет рекомендовать использование данных внутренних органов только как источник жира, или необходимо введение операции по отделению жировых отложений.

На проведение любого технологического процесса по переработке рыбного сырья оказывает влияние не только химический состав, но и активность ферментной системы данного сырья. Одной из технологических особенностей внутренних органов промысловых рыб Волго-Каспийского бассейна является не только их достаточно высокая ПА, требующая консервирования или немедленной переработки, но и невозможность осуществления в производственных условиях дифференцирования внутренних органов на зоны локализации ферментов. Поэтому внутренние органы рассматривались нами как единая ферментная система, обладающая определенной активностью.

Активность кислых, нейтральных и щелочных протеиназ ЖКТ промысловых рыб, так же как и маломерного рыбного сырья, определялась при различном значении рН субстрата: кислая рН  $3,0 \pm 0,2$ , нейтральная – рН  $7,2 \pm 0,2$  и щелочная – рН  $9,5 \pm 0,2$  (рис. 1).

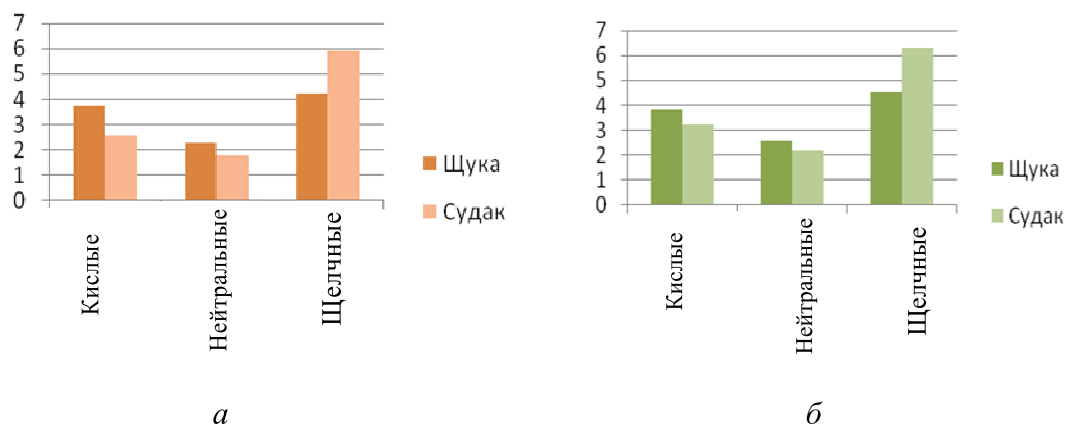


Рис. 1. Протеолитическая активность ферментной системы исследуемого сырья, ед./г:  
а – осенний вылов; б – весенний вылов

Проведенное нами изучение ферментной системы ЖКТ промысловых рыб показало (рис. 1), что они имеют два ярко выраженных пика – кислый и щелочной. Несмотря на то, что максимальная ПА наблюдается при рН  $9,5 \pm 0,2$ , использование автопротеолиза в щелочной среде нерационально, т. к. при щелочном способе наблюдается рацемизация аминокислот – часть естественных L-аминокислот превращается в D-аминокислоты и происходит почти полное разрушение цистеина, цистина и аргинина [9]. Поэтому для выделения комплекса протеолитических ферментов из внутренних органов необходимо учитывать, что не менее активны ферменты ЖКТ и при кислом рН субстрата, равном  $3,0 \pm 0,2$ .

Анализ ПА ферментов внутренних органов промысловых рыб также показал, что ПА у ферментов ЖКТ промыслового сырья весеннего вылова выше, в отличие от ПА ферментов ЖКТ сырья осеннего вылова. Внутригрупповое различие в активности ферментов ЖКТ обусловлено видовым составом сырья.

Вследствие этого для получения жидкого комплекса протеолитических ферментов предпочтительнее использовать внутренние органы промысловых рыб, выловленных в весенний период, т. к. в этот период внутренние органы промысловых рыб отличаются повышенной ферментативной активностью.

На основании разработанных технологических параметров был получен ЖККП. Были изучены органолептические и физико-химические показатели качества полученного ЖККП из мороженого сырья весеннего и осеннего вылова и определена его ПА (табл. 2).

Таблица 2

#### Показатели качества и протеолитическая активность ЖККП из сырья весеннего и осеннего вылова

| Показатель                     | ЖККП из внутренних органов                                        |                                                                   |
|--------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
|                                | весеннего вылова                                                  | осеннего вылова                                                   |
| Внешний вид                    | Жидкость однородная                                               | Жидкость однородная                                               |
| Запах                          | Естественный, свойственный рыбному сырью, без порочащих признаков | Естественный, свойственный рыбному сырью, без порочащих признаков |
| Цвет                           | Желтый                                                            | Желтый                                                            |
| Выход ферментного препарата, % | 58,3 ± 2,8                                                        | 54,2 ± 2,1                                                        |
| ПА, ед./г                      | 3,2 ± 1,2                                                         | 3,0 ± 0,9                                                         |

Изучение показателей качества ЖККП, полученных из внутренних органов промысловых рыб весеннего и осеннего вылова (табл. 2), показало, что они имеют близкие органолептические показатели, выход жидкого комплекса кислых протеиназ отличается на 4 %.

Протеолитическая активность ЖККП из внутренних органов промысловых рыб Волго-Каспийского бассейна весеннего и осеннего вылова имеет близкие значения и варьирует в зависимости от сезона вылова и видового состава. У ЖККП, полученного из внутренних органов промысловых рыб осеннего вылова, ПА составляет 3,0 ед./г, из внутренних органов сырья весеннего вылова – 3,2 ед./г, что превышает ПА ЖККП из внутренних органов осеннего вылова на 5 %. Влияние сезона вылова на активность комплекса протеолитических ферментов обусловлено периодами нереста и нагула и преобладает в весенний период.

Установление рациональных температурных режимов отделения мышечной ткани проводилось в асептических условиях при значении pH реакционной среды  $4,2 \pm 0,3$ , количество вносимого ЖККП – 50 % к массе сырья. Продолжительность автолиза составляла до 4 часов. Рассматривалась смесь костного сырья с прирезями мяса из разных видов рыб, взятых в равном соотношении.

Динамика ФТА костного сырья в зависимости от температуры представлена на рис. 2.

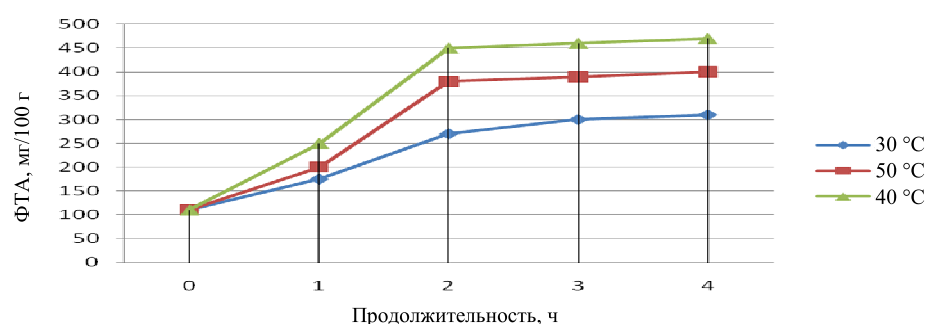


Рис. 2. Динамика азота концевых аминокислот костного сырья

Анализ содержания ФТА в гидролизуемой смеси показал (рис. 2), что минимальное содержание ФТА (310,5 мг/100 г) наблюдается в ней при температуре 30 °C. При повышении температуры до 40 °C процесс накопления ФТА в реакционной смеси интенсифицируется, достигая максимального значения и приводя к увеличению содержания ФТА в 3 раза. Дальнейшее по-

вышение температуры до 50 °С, как и понижение ее до 30 °С, снижает скорость накопления ФТА в реакционной смеси. Таким образом, оптимальной для проведения процесса предварительной обработки костного сырья является температура 40 °С.

Для обоснования оптимального количества вносимого ЖККП проводилось изучение динамики накопления ФТА в реакционной смеси, состоящей из дробленой костной массы и ЖККП, внесенного в количестве от 10 до 60 % от массы сырья. Продолжительность гидролиза составляла 4 часа при температуре 40 °С (рис. 3).

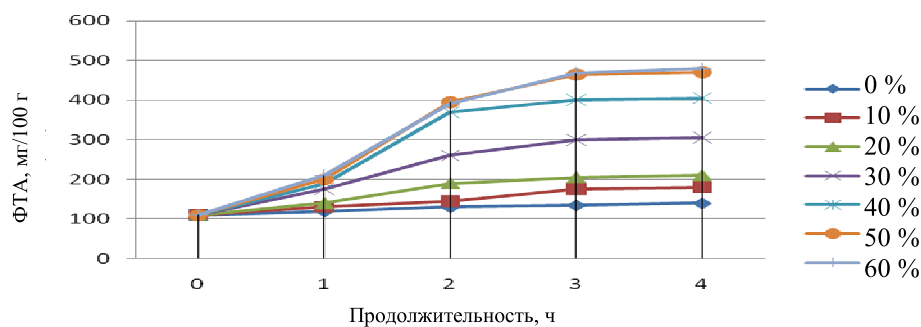


Рис. 3. Изменение азота концевых аминокислот в реакционной смеси из костной массы в зависимости от количества внесенного ЖККП

Согласно данным рис. 3, максимальное накопление ФТА, показывающее степень расщепления белка мышечной ткани костной массы, наблюдается при содержании ферментного препарата в количестве 50 и 60 %. Наименее интенсивно процесс ферментативного гидролиза протекает в смеси с содержанием фермента 10, 20 и 30 %, что в данном случае объясняется недостаточной концентрацией ЖККП для действия в гидролизуемой смеси. Таким образом, оптимальное количество вносимого ЖККП составляет 50 % к массе смеси.

Для обоснования продолжительности проведения процесса ферментативный гидролиз проводился в течение 8 часов при рациональных технологических параметрах. Согласно полученным данным (рис. 3), наблюдается активный рост ФТА в течение 2 часов в реакционной смеси из костного сырья различного видового состава в присутствии ЖККП. Увеличение продолжительности ферментации до 4 часов стабилизирует процесс накопления ФТА, достигая 471,2 мг/100 г.

Таким образом, оптимальной для проведения процесса ферментативного отделения мышечной ткани от костного сырья является продолжительность  $2 \pm 0,2$  часа.

Для оценки степени ферментирования костной ткани в присутствии ЖККП нами было изучено влияние ферментативной обработки на выход костного сырья. Для этого был проведен анализ выхода костей до и после ферментативной обработки костей промысловых рыб различного видового состава (табл. 3).

Таблица 3

#### Влияние ферментативной обработки на выход костного сырья

| Костная смесь                     | Масса костей, г     |                   | Выход костей, % |
|-----------------------------------|---------------------|-------------------|-----------------|
|                                   | после филетирования | после ферментации |                 |
| Контроль (без использования ЖККП) | 900                 | 620               | 68,8            |
| С использованием ЖККП             | 900                 | 360               | 40,0            |

Согласно полученным данным (табл. 3), выход костей после ферментации составил 40 % для смеси костной ткани с использованием ЖККП и 68,8 % для контрольного образца, следовательно, применение ЖККП позволяет существенно увеличить отделение прирезей мяса от костной ткани.

Чистота сырья для получения структурообразователей имеет огромное значение. Отделение мышечной ткани от костей дает сырье без примесей других белков и сокращает количество жировой ткани, соответственно, химический состав костной массы изменяется. Нами был изучен химический состав костной массы до и после ферментации (табл. 4).

## Химический состав костей рыбного сырья до и после ферментативной обработки

| Объект исследования           | Содержание, % |                      |             |            |                      |
|-------------------------------|---------------|----------------------|-------------|------------|----------------------|
|                               | Вода          | Белок                |             | Жир        | Минеральные вещества |
|                               |               | В том числе коллаген |             |            |                      |
| Костная масса до обработки    | 56,5 ± 0,6    | 17,8 ± 0,12          | 14,0 ± 0,12 | 13,7 ± 0,3 | 12,0 ± 0,1           |
| Костная масса после обработки | 55,6 ± 0,6    | 14,8 ± 0,12          | 14,1 ± 0,12 | 3,8 ± 0,3  | 25,8 ± 0,1           |

Данные табл. 4 о химическом составе костной массы из рыбного сырья до и после проведения процесса ферментативной обработки подтверждают целесообразность данного процесса. Содержание воды изменяется незначительно: уменьшается с 56,5 до 55,6 %. Содержание белка также уменьшается с 17,8 до 14,8, но его качественный состав меняется: в костной массе до ферментации содержание коллагена составляло 78,6 % от общей массы белка, в костной массе после проведения ферментации – 95 % от общей массы белка, что является положительным и целевым фактором проведения процесса ферментативной обработки костного сырья. Содержание жира в костном сырье после предварительного ферментирования уменьшилось в 3,6 раза, что позволит получить структурообразователь высокого качества.

### Заключение

Таким образом, результаты исследований показали, что использование ЖККП, полученного из внутренних органов промысловых рыб, для ферментирования костного сырья является достаточно актуальным. Использование ЖККП позволяет не только повысить выход костной массы, но и оказать влияние на ее химический состав за счет удаления мышечной ткани с кости и перевода белков мышечной ткани в растворимое состояние.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Долганова Н. В. Разработка экологически чистых технологий белковых кормовых продуктов на основе вторичных ресурсов: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.18.18. – М., 1997. – 54 с.
2. Као Т. Х. Обоснование и разработка технологии получения структурообразователя из кожи рыб: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.18.04. – М., 2012. – 24 с.
3. Якубова О. С. Разработка технологии получения ихтиожелатина из чешуи рыб: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.18.04. – Воронеж, 2006. – 24 с.
4. Кизеветтер И. В. Биохимия водного сырья. – М.: Пищ. пром-сть, 1973. – 425 с.
5. ГОСТ 7636-85. Рыба. Морские млекопитающие, морские беспозвоночные, водоросли и продукты их переработки. Методы анализа. – Введ. 1985-01-01. – М.: Изд-во стандартов, 1985.
6. Голубев В. Н. Основы пищевой химии. – М.: МГУПП, 1997. – 224 с.
7. Черногорцев А. П. Переработка мелкой рыбы на основе ферментирования сырья. – М.: Пищ. пром-сть, 1973. – 153 с.
8. Кислухина О. В. Ферменты в производстве пищи и кормов. – М.: ДеЛи принт, 2002. – 336 с.
9. Борисочкина Л. И., Дубровская Т. А. Технология продуктов из океанического сырья. – М.: Агропромиздат, 1988. – 208 с.

### REFERENCES

1. Dolganova N. V. *Razrabotka ekologicheski chistykh tekhnologii belkovykh kormovykh produktov na osnove vtorichnykh resursov. Avtoreferat diss. dokt. tekhn. nauk* [Development of ecological pure technologies of protein feeding products on the basis of water resources. Abstract of dis. dr. sci.]. Moscow, 1997. 54 p.
2. Kao T. Kh. *Obosnovanie i razrabotka tekhnologii polucheniia strukturoobrazovatel'ia iz kozhi ryb. Avtoreferat kand. tekhn. nauk* [Substantiation and development of technologies of obtaining structure-forming agent from fish skin. Abstract of dis. cand. tech. sci.]. Moscow, 2012. 24 p.
3. Yakubova O. S. *Razrabotka tekhnologii polucheniia ikhtiozhelatina iz cheshui ryb. Avtoreferat diss. kand. tekhn. nauk* [Development of technologies of obtaining ichthyogelatin from fish scales. Abstract of dis. cand. tech. sci.]. Voronezh, 2006. 24 p.
4. Kizevetter I. V. *Biokhimiia vodnogo syr'ia* [Biochemistry of water materials]. Moscow, Pishchevaia promyshlennost' Publ., 1973. 425 p.
5. *GOST 7636-85. Ryba. Morskie mlekopitaiushchie, morskie bespozvonochnye, vodorosli i produkty ikh pererabotki. Metody analiza* [Fish. Sea mammals, sea invertebrates, weeds and products of their processing. Analysis meth-

ods]. Vveden 1985-01-01. Moscow, Izd-vo standartov, 1985.

6. Golubev V. N. *Osnovy pishchevoi khimii* [Fundamentals of the food chemistry]. Moscow, MGUPP, 1997. 224 p.

7. Chernogortsev A. P. *Pererabotka melkoi ryby na osnove fermentirovaniia syr'ia* [Processing of small fish on the basis of fermentation of raw materials]. Moscow, Pishchevaia promyshlennost', 1973. 153 p.

8. Kislukhina O. V. *Fermenty v proizvodstve pishchi i kormov* [Enzymes in food production]. Moscow, DeLi print, 2002. 336 p.

9. Borisochkina L. I., Dubrovskaya T. A. *Tekhnologiya produktov iz okeanicheskogo syr'ia* [Technology of products from ocean raw material]. Moscow, Agropromizdat Publ., 1988. 208 p.

Статья поступила в редакцию 15.10.2012

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

**Язенкова Дарья Сергеевна** — Астраханский государственный технический университет; ассистент кафедры «Пищевая биотехнология и технология продуктов питания»; yazenkova@yandex.ru.

**Iazenkova Daria Sergeevna** — Astrakhan State Technical University; Assistant of the Department "Food Biotechnology and Technology of Foodstuff"; yazenkova@yandex.ru.

**Цибизова Мария Евгеньевна** — Астраханский государственный технический университет; канд. техн. наук, доцент; зав. кафедрой «Пищевая биотехнология и технология продуктов питания»; m.e.zibizova@mail.ru.

**Tsibizova Maria Evgenievna** — Astrakhan State Technical University; Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor; Head of the Department "Food Biotechnology and Technology of Foodstuff"; m.e.zibizova@mail.ru.