

УДК [665.935:664.959.5]:658.62
ББК [35.751.1:36.948]:30.609

Е. А. Иванова, О. С. Якубова

ТОВАРОВЕДНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КЛЕЯ, ПОЛУЧАЕМОГО ИЗ ЧЕШУИ РЫБ

E. A. Ivanova, O. S. Yakubova

COMMODITY CHARACTERISTIC OF THE GLUE DERIVED FROM FISH SCALES

Проведены исследования по определению органолептических, физико-химических и микробиологических показателей клея, полученного из чешуи рыб. Установлена номенклатура показателей качества клея из чешуи рыб, включающая такие показатели, как внешний вид, консистенция, цвет, содержание сухих веществ, зола, динамическая вязкость раствора с массовой долей клея 10 %, адгезия, величина pH. Анализ микробиологических показателей позволил установить срок хранения товара – не более 12 месяцев при температуре 10 ± 2 °С. Разработан проект нормативной документации. Научно обосновано и практически доказано, что клей из чешуи рыб может выступать заменителем клея из плавательных пузырей осетровых и крупных частиковых, обладая при этом рядом преимуществ. Показано, что использование клея из чешуи рыб в технологии изготовления изделий декоративно-прикладного искусства из кожи рыб позволяет повысить эстетические свойства и надежность изделий в процессе хранения.

Ключевые слова: коллагенсодержащие отходы рыб, чешуя рыб, показатели качества, рыбный клей, вязкость, адгезия.

Organoleptic, physic-chemical and microbiological properties of the glue derived from fish scales have been investigated. The developed nomenclature of quality indicators of the fish scale glue includes such indicators as: appearance, consistence, colour, content of solids, ashes, dynamic viscosity of solution with glue part by weight of 10 %, adhesion, pH. On the basis of microbiological studies a storage period of glue no more than 12 months at a temperature 10 ± 2 °C has been set. The project of standard documentation is developed. It is scientifically and practically proved that the fish scale glue can be considered as a substitute of a glue obtained from sturgeon and fine-mesh fishes swim-bladders, and it has got a number of advantages. It is shown that the use of fish scale glue in the technology of manufacturing of arts and crafts articles from fish skin improves aesthetic properties and reliability of articles during their storage.

Key words: collagen-containing fish wastes, fish scales, quality indicators, fish glue, viscosity, adhesion.

Введение

Современный уровень развития рыбной отрасли страны и состояние ее сырьевой базы требуют нового подхода к проблеме создания и внедрения технологий, основанных на рациональной и комплексной переработке сырья. В соответствии с «Концепцией развития рыбного хозяйства Российской Федерации до 2020 г.» среди первоочередных мер по совершенствованию функционирования рыбной отрасли находится рациональное использование водных биоресурсов. Одним из основных направлений рационального использования рыбных ресурсов является эффективное использование отходов, образующихся при их обработке [1, 2].

В процессе первичной переработки (разделки) рыбы образуется до 30 % несъедобных отходов. Из этой группы отходов особо следует выделить коллагенсодержащие сырьевые ресурсы. По массовой доле (от массы целой рыбы) они составляют: плавательный пузырь – 0,7–1,6 %, кожа – 3,5–7,7 %, чешуя – 2,0–9,7 %. Указанные вторичные сырьевые ресурсы могут использоваться для получения коллагеновых субстанций различного назначения [3, 4].

Большую долю коллагенсодержащих отходов составляет чешуя. В процессе рыбообработки на предприятиях пищевой промышленности и индустрии питания чешуя поступает в отходы, которые не перерабатываются. Для поддержания необходимого санитарного состояния и выполнения требований, связанных с охраной окружающей среды, образующиеся отходы необходимо ежедневно перерабатывать или вывозить с территории, поэтому проблема утилизации чешуи рыб стоит особенно остро.

Для решения обозначенной проблемы рациональным способом чешую рыб следует направлять на переработку, одним из перспективных направлений которой является изготовление рыбного клея. С давних пор рыбный клей используется в различных отраслях производства. Так, клей из плавательных пузырей осетровых рыб и крупных частиковых рыб применяется для осветления вин, приготовления желе и студня, склеивания тканей, кожи, получения темперных красок и приклеивания полотен. На основе рыбного клея изготавливались произведения древнерусской темперной живописи. Клей являлся основой (темперой) красок и покрытием. Для реставрации и сохранения этих произведений рыбный клей является уникальным компонентом, т. к. одним из главных принципов реставрации является невмешательство в состав произведений, т. е. использование при реставрации только тех материалов, которые были использованы при создании произведений, во избежание негативных изменений. Высокая цена импортного рыбного клея и несоответствие его требуемым функциональным свойствам затрудняют, а в некоторых случаях фактически останавливают процесс реставрации художественных произведений, которые являются культурным достоянием России. Таким образом, рыбный клей из чешуи рыб позволит начать приостановившийся процесс реставрации художественных произведений.

Клей, получаемый из чешуи рыб, может служить отличной альтернативой клею из плавательных пузырей осетровых и крупных частиковых рыб, дефицит которого наблюдается на потребительском рынке в последнее время. Острая нехватка рыбного клея на рынке объясняется существенным уменьшением традиционной сырьевой базы производства: значительным сокращением улова крупных частиковых рыб Волго-Каспийского бассейна и запретом вылова осетровых рыб. Дефицит рыбного клея отечественных производителей компенсируется импортными аналогами, что подрывает отечественное производство, экономику Астраханского региона и страны в целом.

Заменить традиционное сырье для получения рыбного клея дает возможность технология клея из чешуи рыб, позволяющая получить продукт, соответствующий качественным показателям и потребительским свойствам рыбного клея из плавательных пузырей. Отметим, что использование чешуи рыб увеличит более чем в 6 раз сырьевую базу производства.

В настоящее время многие предприятия занимаются также выработкой кожи рыб, которая используется для изготовления различных изделий, в том числе изделий декоративно-прикладного искусства. Востребованность последних на рынке обуславливает необходимость улучшения их качества и потребительских свойств, конкретно внешнего вида и долговечности изделий из кожи рыб, которые смогли бы долго напоминать о рыболовных трофеях дельты р. Волги. Для этого предлагается использовать клей из чешуи рыб как основу для красок и покрытий для изделий декоративно-прикладного искусства из кожи рыб.

Таким образом, использование чешуи рыб для производства рыбного клея будет способствовать не только увеличению объема выпуска продукции рыбообработывающего производства, но и комплексному использованию сырья, обеспечит значительную экономию трудовых и прочих ресурсов.

Однако для рациональной организации процесса производства клея из чешуи рыб необходимо формирование и установление показателей качества конечного продукта, соответствие необходимым потребительским свойствам, которые будут обеспечивать конкурентоспособность товара.

Целью исследований явилась разработка номенклатуры показателей качества клея из чешуи рыб, обеспечивающих соответствие его потребительским свойствам.

Для достижения намеченной цели были поставлены следующие задачи:

- изучить теоретические аспекты и практический опыт определения качества рыбного клея;
- определить и обосновать потребительские свойства и показатели качества клея из чешуи рыб;
- изучить и апробировать методы исследования;
- исследовать органолептические, физико-химические и микробиологические показатели качества рыбного клея;
- разработать нормативную документацию на клей из чешуи рыб.

Объекты и методы исследований

На кафедре «Товароведение, технология и экспертиза товаров» Астраханского государственного технического университета изучена возможность переработки чешуи рыб для получения рыбного клея, который был выбран в качестве объекта исследования [5].

Экспериментальные исследования проводили измерительными и органолептическими методами. Отбор и подготовку проб для проведения лабораторных исследований проводили в соответствии с ГОСТ 31339-2006 и ГОСТ 7636-85.

Исследование органолептических показателей проводили в соответствии с требованиями ГОСТ 7631-2008 и ГОСТ 31339-2006.

Содержание сухого остатка определяли в соответствии с ГОСТ 7636-85 методом высушивания навески до постоянной массы. Содержание золы – методом сжигания навески анализируемого продукта по ГОСТ 7636-85. Вязкость раствора рыбного клея определяли на капиллярном вискозиметре в соответствии с ГОСТ 25183-82. Активную кислотность (рН) раствора клея определяли колориметрическим методом в соответствии с ГОСТ 7636-85, адгезию раствора клея – в соответствии ГОСТ 3252-80 «Клей мездровый. Технические условия».

Мезофильные аэробные и факультативно-анаэробные микроорганизмы (КМАФАнМ), КОЕ/г, определяли по ГОСТ 10444.15–94, наличие дрожжей и плесневых грибов – по ГОСТ 10444.12-88, наличие желатинразжижающих микроорганизмов – по разработанной методике. Отбор и подготовка проб для проведения микробиологических анализов проводились согласно ГОСТ 26668-85 и ГОСТ 26669-85, а культивирование микроорганизмов – согласно ГОСТ 26670-91 [6].

Результаты работы и их обсуждение

Анализ информационных источников по теме исследования показал существенное отличие технологий и показателей качества клея из различного рыбного коллагенсодержащего сырья. Различия в химическом составе и технологических свойствах шкуры и плавательного пузыря, а также чешуи рыб не позволяют использовать имеющиеся данные для формирования и установления потребительских свойств и показателей качества клея из чешуи рыб.

Каждая продукция обладает своей номенклатурой свойств и показателей качества, которая зависит от назначения продукции, условий её производства, эксплуатации и многих других факторов. Нашей задачей стало выделение главных с потребительской точки зрения свойств и показателей качества, обязательных к учету и определению.

Наиболее важные свойства, характеризующие качество клея, получаемого из чешуи рыб, можно объединить в следующие группы:

- а) свойства функционального назначения (клеящая способность, вязкость, универсальность, химическая и термическая стойкость);
- б) свойства, характеризующие безопасность потребления (микробиологическая обсемененность, отсутствие токсичных веществ);
- в) органолептические свойства (внешний вид, консистенция, цвет);
- г) свойства, характеризующие надежность, стойкость при хранении.

Уровень и стабильность перечисленных свойств в первую очередь зависят от качества исходного сырья, технологии и оборудования.

Перечень показателей, определяющих органолептические свойства рыбного клея из чешуи рыб, включает в себя внешний вид, консистенцию клея при температуре 20 °С и его цвет.

Так, жидкий рыбный клей, получаемый из кожи рыб, при комнатной температуре представляет собой однородную прозрачную или опалесцирующую, текучую, вязкую массу от желтого до темно-коричневого цвета. Клей, получаемый из чешуи рыб, отличается по цвету: он имеет светло-желтую окраску. Цвет клея зависит от вида сырья и от введенного в него консерванта, который обуславливает окраску клея в процессе хранения.

Посторонние примеси в клею не допускаются. Показателем содержания в клею посторонних примесей служит способность клея к пенообразованию, который увеличивается при повышении содержания продуктов глубокого гидролиза или чрезмерного количества жира, аммиака, взвешенных нерастворимых частиц, балластных белков, сопутствующих коллагену [6].

Функциональные свойства определяют назначение клея. К ним относятся клеящая способность, вязкость, универсальность, химическая и термическая стойкость. В зависимости от назначения клея он должен иметь определенные величины адгезии, вязкости, содержания золы, сухих веществ.

Важнейшими потребительскими свойствами рыбного клея являются адгезионные свойства, т. е. молекулярное взаимодействие между приведенными в контакт поверхностями разнородных тел. Именно от величины адгезии зависит степень склеивания различных материалов, образование на поверхностях изделий полимерных защитных, декоративных и других покрытий. Величина адгезии клея из кожи рыб находится в диапазоне 1174,0–1960,0 Н/м, а для клея из чешуи рыб величина адгезии составляет 1960,0 Н/м.

Все клеевые растворы характеризуются большим внутренним трением, или вязкостью. Даже незначительные изменения в коллоидной структуре клея сопровождаются заметными изменениями вязкости, поэтому вязкость клея является одним из важнейших показателей его качества. Вязкость клеевых растворов резко изменяется в зависимости от состояния исходного сырья, условий технологических процессов и является характеристикой силы химических связей, действующих между отдельными молекулами и их звеньями, входящими в состав структуры. Величина динамической вязкости клея из чешуи рыб для целей его практического применения была установлена в диапазоне 8–17 мПа·с.

Рыбный клей из чешуи рыб отличается от рыбного клея, получаемого из прочих коллагенсодержащих отходов, повышенным содержанием золы. Содержание золы в клее из кожи рыб не должно превышать 0,3 %, а для клея из чешуи рыб значение этого показателя было установлено на уровне 1,3–3 %. Столь высокое значение зольности для клея из чешуи рыб объясняется особым химическим составом сырья, одним из преобладающих компонентов чешуи рыб являются минеральные соли, содержание которых в сухом веществе чешуи достигает 40–60 %.

Немаловажное значение для формирования потребительских предпочтений играет содержание сухих веществ в рыбном клее. Содержание сухих веществ в жидком клее из кожи рыб варьирует в диапазоне 35–45 %, а для клея из чешуи рыб содержание сухих веществ установлено в диапазоне 5–20 %. Такая концентрация клея из чешуи рыб удобна для потребителя, т. к. не возникнет необходимость разбавлять клей для его использования.

Получение и хранение высококачественного клея, характеризующегося определенными органолептическими и физико-химическими показателями, связано с рядом трудностей. Клей в определенных условиях обладает ограниченной стойкостью и может потерять свое качество, что выражается в помутнении, выпадении осадка, потере вязкости. Так как клей является белковым субстратом, изменение его качества может быть связано с микробиологическими процессами. В связи с этим требования к микробиологическим показателям, определяющим стабильность его качества в процессе хранения, должны быть строго регламентированы.

Анализ результатов микробиологических исследований показывает, что количество КМАФАнМ в свежеприготовленном клее без добавления консерванта составляет $2,02 \cdot 10^4$ КОЕ/мл, в то время как для свежеприготовленного клея с добавлением консерванта (муравьиной кислоты) значение КМАФАнМ не превышает $1,07 \cdot 10^4$ КОЕ/мл. По истечении 1 года холодильного режима хранения клея (при температуре 8–10 °С), увеличение КМАФАнМ не обнаружено, однако были обнаружены микроскопические грибы, причем в свежеприготовленном клее они отсутствовали. Было выявлено, что в процессе хранения клея происходит отмирание бактериальных форм микроорганизмов, сохраняются лишь грибные формы, растущие в широких пределах рН и устойчивые к действию кислых консервантов. Дрожжи не обнаружены ни в одной из анализируемых проб рыбного клея. Количество желатиноразжижающих микроорганизмов не зависит от добавления консерванта и не превышает 0,6 КОЕ/мл.

Таким образом, при хранении рыбного клея не отмечено отрицательной динамики всего комплекса изучаемых микробиологических показателей. Это является основным критерием для обоснования гарантийного срока хранения продукта. Этот срок составляет 12 месяцев при температуре 10 ± 2 °С.

Таким образом, органолептические, физико-химические и микробиологические исследования позволяют сформировать номенклатуру показателей качества клея из чешуи рыб, обеспечивающих соответствие его потребительским свойствам. По органолептическим и физико-химическим показателям качества клей, получаемый из чешуи рыб, должен соответствовать требованиям, указанным в табл. 1.

Показатели качества клея из чешуи рыб

Показатель	Базовые значения
Внешний вид	Однородная прозрачная слегка опалесцирующая жидкость, без посторонних примесей и включений
Консистенция при температуре 20 °С	Вязкая, текучая
Цвет	Светло-желтый, разных оттенков
Содержание сухих веществ, %	5–20
Содержание золы, %, не более	3,0
Динамическая вязкость раствора с массовой долей клея 10 %, мПа·с	8–17
Адгезия, Н/м, не менее	1 960,0
Величина рН	5–7
Посторонние примеси	Не допускаются

Для получения подробной санитарно-гигиенической характеристики и подтверждения стабильности клея из чешуи рыб в процессе хранения перечень нормируемых микробиологических показателей (табл. 2) должен включать в себя:

- показатели санитарного состояния (КМАФАнМ);
- присутствие микроорганизмов порчи (дрожжи и плесневые грибы);
- присутствие желатинразжижающих микроорганизмов.

Таблица 2

Микробиологические показатели клея из чешуи рыб

Микробиологический показатель	Допустимый уровень, КОЕ/мл, не более
КМАФАнМ	$2,02 \cdot 10^4$
Плесневые грибы	2,5
Дрожжи	Не допускаются
Желатинразжижающие бактерии	0,6

Апробацию возможности использования клея из чешуи рыб в качестве альтернативы дефицитному рыбному клею из плавательных пузырей осетровых и крупных частиковых рыб проводили в технологии реставрации художественных произведений древнерусской темперной живописи. Клей из чешуи рыб выступал в качестве темперы красок и покрытий. Результаты исследований показали, что объект исследования имеет преимущества перед традиционными клеями, используемыми в технологии реставрационных работ. Клей из чешуи рыб удобен в использовании, инертен к красителям, обладает химической стойкостью, имеет высокие адгезионные свойства и силу срачивания, прозрачен, не оставляет вуали на поверхности художественных произведений даже после высыхания и не меняет оттенков красителей, образует устойчивое и долговечное покрытие.

Использование клея из чешуи рыб в качестве финишного покрытия для изделий декоративно-прикладного искусства из кожи рыб показало появление после обработки более натурального, яркого внешнего вида изделия и глянца. При использовании его в качестве клеящего компонента сохраняется эластичность стыковых швов кож, что обеспечивает эргономичность технологических свойств небольших частей кож при их использовании. Кроме этого, обработка рыбным клеем позволяет образовать устойчивое поверхностное покрытие, глубоко проникающее в обрабатываемые поверхности, предохраняющее изделие от воздействия окружающей среды и устойчивое к микробиологической порче, сохраняющее долговечность внешнего вида изделия декоративно-прикладного искусства из кожи рыб.

Указанное действие рыбного клея обуславливается тем, что поверхностный покров кожи рыбы после дубления рыхлый и чешуйчатые кармашки отделены от основного слоевища кожи, со временем наблюдается их истрепанность. Рыбный клей восстанавливает поверхностные ткани кожи рыбы, частично разрушенные жесткой химической обработкой, склеивает чешуйчатые кармашки. Это происходит за счет глубоко проникновения глютиновых молекул клея, имеющих определенное молекулярно-массовое распределение, в обрабатываемые поверхности и высокой силой срачивания молекул клея.

По результатам исследований разработан проект ТУ «Клей из чешуи рыб» № 9289-001-00471704-2013.

Заключение

Результатом органолептических, физико-химических и микробиологических исследований клея, полученного из чешуи рыб, стала разработка номенклатуры показателей качества клея, обеспечивающих соответствие его потребительским свойствам и проекту нормативной документации.

Научно обосновано и практически доказано, что клей из чешуи рыб может выступать заменителем клея из плавательных пузырей осетровых и крупных частиковых и при этом обладает рядом преимуществ.

Показана возможность использования клея из чешуи рыб в технологии изготовления изделий декоративно-прикладного искусства из кожи рыб, что позволит повысить эстетические свойства и надежность изделий в процессе хранения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бредихина О. В. Научные основы производства рыбопродуктов / О. В. Бредихина, М. В. Новикова, С. А. Бредихин. М.: КолосС, 2009. 152 с.
2. *Распоряжение* Правительства РФ от 02.09.2003 N 1265-р «О Концепции развития рыбного хозяйства Российской Федерации на период до 2020 года»: www.referent.ru/1/58628.
3. *Справочник* по химическому составу и технологическим свойствам рыб внутренних водоемов / под ред. В. П. Быкова. М.: Изд-во ВНИРО, 1999. 206 с.
4. Якубова О. С. Чешуя частиковых и прудовых рыб как сырье для получения ихтиожелатина / О. С. Якубова, Н. В. Долганова, А. Л. Котенко // Изв. вузов. Пищевая технология. 2005. № 5–6 (288–289). С. 41–44.
5. Иванова Е. А. Товароведная оценка клея, получаемого из чешуи рыб / Е. А. Иванова, О. С. Якубова // *Российская аквакультура: состояние, потенциал и инновационные производства в развитии АПК: материалы Междунар. науч.-практ. конф.* / Воронеж. гос. ун-т инженер. технологий. Воронеж: Воронеж. ЦНТИ, 2012. С. 126–130.
6. *Нетрусов А. И.* Практикум по микробиологии / А. И. Нетрусов, М. А. Егорова, Л. М. Захарчук и др.; под ред. А. И. Нетрусова. М.: Изд. центр «Академия», 2005. 608 с.
7. *Трещева В. И.* Рыбный клей / В. И. Трещева. М.: Легкая и пищ. пром-сть, 1983. 87 с.

REFERENCES

1. Bredikhina O. V., Novikova M. V., Bredikhin S. A. *Nauchnye osnovy proizvodstva ryboproduktov* [Scientific basis of fish production]. Moscow, KolosS, 2009. 152 p.
2. *Rasporiazhenie Pravitel'stva RF ot 02.09.2003 N 1265-r «O Kontseptsii razvitiia rybnogo khoziaistva Rossiiskoi Federatsii na period do 2020 goda»* [Regulation of the Government of Russian Federation from 02.09.2003 № 1265-p "On the concept of the development of fishery in Russian Federation for the period till 2020"]: www.referent.ru/1/58628.
3. *Spravochnik po khimicheskomu sostavu i tekhnologicheskim svoistvam ryb vnutrennikh vodoemov* [Reference on chemical composition and technological properties of fish in inland water basins]. Pod redaktsiei V. P. Bykova. Moscow, Izd-vo VNIRO, 1999. 206 p.
4. Yakubova O. S., Dolganova N. V., Kotenko A. L. Cheshuia chastikovykh i prudovykh ryb kak syr'e dlia polucheniia ikhtiozhelatina [Scale of river and pond fishes as raw material for ichthyogelatine production]. *Izvestiia vuzov. Pishchevaia tekhnologiya*, 2005, no. 5–6 (288–289), pp. 41–44.
5. Ivanova E. A., Yakubova O. S. *Tovarovednaia otsenka kleia, poluchaemogo iz cheshui ryb* [Commodity evaluation of glue obtained from fish scales]. *Rossiiskaia akvakul'tura: sostoianie, potentsial i innovatsionnye proizvodstva v razvitiu APK. Materialy Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii. Voronezhskii gosudarstvennyi universitet inzhenernykh tekhnologii*. Voronezh, Voronezhskii TsNTI Publ., 2012, pp. 126–130.

6. Netrusov A., I., Egorova M. A., Zakharchuk L. M. i dr. *Praktikum po mikrobiologii* [Practical recommendations on microbiology]. Pod redaktsiei A. I. Netrusova. Moscow, Izdate'lskii tsentr «Akademiia», 2005. 608 p.
7. Treshcheva V. I. *Rybnyi klei* [Fish glue]. Moscow, Legkaia i pishchevaia promyshlennost' Publ., 1983. 87 p.

Статья поступила в редакцию 8.07.2013

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Иванова Екатерина Александровна – Астраханский государственный технический университет; аспирант кафедры «Товароведение, технология и экспертиза товаров»; ivanovaea-dair@mail.ru.

Ivanova Ekaterina Aleksandrovna – Astrakhan State Technical University; Postgraduate Student of the Department "Commodity Research, Technology and Expert Examination of Goods"; ivanovaea-dair@mail.ru.

Якубова Олеся Сергеевна – Астраханский государственный технический университет; канд. техн. наук, доцент; доцент кафедры «Товароведение, технология и экспертиза товаров»; o.c.yakubova@mail.ru.

Yakubova Olesya Sergeevna – Astrakhan State Technical University; Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor; Assistant Professor of the Department "Commodity Research, Technology and Expert Examination of Goods"; o.c.yakubova@mail.ru.