

Научная статья

УДК 796/799

DOI 10.46845/1997-3071-2024-74-78-91

**Оценка потенциала липидов вторичного рыбного сырья
в качестве биотехнологического субстрата для синтеза целевых продуктов**

Ольга Яковлевна Мезенова¹, Светлана Викторовна Агафонова², Наталья Юрьевна Романенко³, Наталья Сергеевна Калинина⁴, Владимир Владимирович Волков⁵, Евгений Геннадьевич Киселев⁶, Наталья Олеговна Жила⁷, Леонид Васильевич Дамбарович⁸

^{1,2,3,4,5,8} Калининградский государственный технический университет, Калининград, Россия

^{6,7} Институт биофизики Сибирского отделения РАН, Красноярск, Россия

¹ mezenova@klgtu.ru, ORCID 0000-0002-4716-2571

² svetlana.agafonova@klgtu.ru, ORCID 0000-0002-5992-414X

³ nataliya.mezenova@klgtu.ru, ORCID 0000-0002-7433-7189

⁴ natalya.kalinina@klgtu.ru, ORCID 0000-0003-0942-5411

⁵ vladimir.volkov@klgtu.ru, ORCID 0000-0001-5560-7131

⁶ evgeniygek@gmail.com, ORCID 0000-0003-4472-7087

⁷ nzhila@mail.ru, ORCID 0000-0002-6256-0025

⁸ leodambarovich@yandex.ru, ORCID 0000-0002-6015-1869

Аннотация. Актуальность использования жира вторичного рыбного сырья обусловлена его высокой биологической ценностью. Проблемой применения такого жира в пищевых и кормовых целях является нестойкость в хранении в результате гидролитических и окислительных процессов. Новое направление – использование жиросодержащих отходов рыбопереработки в качестве источника углерода для микробного синтеза продуктов с высокой добавленной стоимостью. Цель работы – изучение качества и биологической ценности жира, выделенного термическим способом из голов копченой кильки и свежей скумбрии, внутренностей судака. В рыбных жирах установлены: кислотное число (7,6–12,3 мг КОН/г жира), перекисное число (5,1–25,7 ммоль активного кислорода / кг), йодное число (129,2–148,7 г йода / 100 г жира), число омыления (185,1–201,3 мг КОН / г жира), содержание неомыляемых веществ (0,91–3,12 %) и примесей нежирового характера (0,77–2,12 %), анизидиновое число (2,8–15,4 у.е.), тиобарбитуровое число (0,26–1,61 ед. опт. пл.), массовая доля влаги (0,28–0,81 %). В липидах определен состав жирных кислот (ЖК) и показано содержание ненасыщенных кислот (66,25–73,69 %), полиненасыщенных (21,72–38,45 %), длинноцепочечных (17,87–47,27 %), длинноцепочечных полиненасыщенных ЖК группы омега-3 (ЭПК 6,26–12,31 % и ДГК 6,67–25,02 %). Результаты свидетельствуют о благоприятном составе ЖК липидов исследованных жиров в качестве нового углеродного субстрата для биотехнологического синтеза целевых продуктов.

© Мезенова О. Я., Агафонова С. В., Романенко Н. Ю., Калинина Н. С., Волков В. В., Киселев Е. Г., Жила Н. О., Дамбарович Л. В., 2024

Ключевые слова: биопотенциал, рыбный жир, жирнокислотный состав, кислотное число, перекисное число, тиобарбитуровое число, анизидиновое число, йодное число, число омыления, неомыляемые вещества, примеси нежирового характера.

Финансирование: исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-64-10007.

Для цитирования: Мезенова О. Я., Агафонова С. В., Романенко Н. Ю., Калинина Н. С., Волков В. В., Киселев Е. Г., Жила Н. О., Дамбарович Л. В. Оценка потенциала липидов вторичного рыбного сырья в качестве биотехнологического субстрата для синтеза целевых продуктов // Известия КГТУ. 2024. № 74. С. 78–91. DOI 10.46845/1997-3071-2024-74-78-91.

Original article

Assessment of the potential of lipids of secondary fish raw materials as a biotechnological substrate for the synthesis of target products

Ol'ga Ya. Mezenova¹, Svetlana V. Agafonova², Natalya Yu. Romanenko³, Natalya S. Kalinina⁴, Vladimir V. Volkov⁵, Evgeniy G. Kiselev⁶, Natalya O. Zhila⁷, Leonid V. Dambarovich⁸

^{1,2,3,4,5,8}Kaliningrad State Technical University, Kaliningrad, Russia

^{6,7}The Institute of Biophysics of the Siberian Branch of the RAS, Krasnoyarsk, Russia

Abstract. The relevance of using secondary fish oil is stipulated by its high biological value. Fish waste is a promising source of valuable biologically active substances contained in lipids. The problem with using such oil for food and feed purposes is instability in storage as a result of hydrolytic and oxidative processes. A new direction in the use of oil-containing fish processing waste is its use as a carbon source for the microbial synthesis of products with high added value. The purpose of the work is to study the chemical composition of the quality and biological value of oil isolated by thermal method from large-scale fish processing waste of the Kaliningrad region - smoked sprat heads and fresh mackerel, pike perch entrails. The following values have been established in fish oils: acid value (7.6–12.3 mg KOH / g oil), peroxide value (5.1–25.7 peroxide oxygen / kg oil), iodine value (129.2–148.7 g I / 100 g oil), saponification value (185.1–201.3 mg KOH / g oil), content of unsaponifiable matter (0.91–3.12%) and non-fat impurities (0.77–2.12%), anisidine value (2.8–15.4 units), thiobarbituric acid value (0.26–1.61 optical unit); mass fraction of moisture (0.28–0.81%). The composition of fatty acids (FA) in the composition of lipids has been determined and it has been shown that the content of unsaturated acids is 66.25–73.69%; polyunsaturated 21.72–38.45%; long-chain 17.87–47.27%; long-chain polyunsaturated fatty acids of the omega 3 class (EPA 6.26–12.31% and DHA 6.67–25.02%). The results indicate a favorable composition of FA lipids of the studied fats as a new carbon substrate for the biotechnological synthesis of target products.

Keywords: biopotential, fish oil, fatty acid composition, acid value, peroxide value, thiobarbituric acid value, anisidine value, iodine value, saponification value, unsaponifiable matter, non-fat impurities.

Funding: The study was supported by the Russian Science Foundation grant No. 23-64-10007.

For citation: Mezenova O. Ya., Agafonova S. V., Romanenko N. Yu., Kalinina N. S., Volkov V. V., Kiselev E. G., Zhila N. O., Dambarovich L. V. Assessment of the potential of lipids of secondary fish raw materials as a biotechnological substrate for the synthesis of target products // *Izvestiya KGTU = KSTU News*. 2024;(74):78–91. (In Russ.). DOI 10.46845/1997-3071-2024-74-78-91.

ВВЕДЕНИЕ

Использование потенциала микроорганизмов позволяет получать в процессах биотехнологии разнообразные продукты пищевого, кормового, медицинского и технического назначения. Ключевой вопрос биотехнологии – это наращивание объемов производства и повышение доступности получаемых продуктов за счет привлечения новых источников сырья, включая отходы. Возможность привлечения отходов становится значимым вкладом биотехнологии в решении проблемы снижения объемов накопления отходов в биосфере, а также в повышении эффективности промышленных производств. Для этого необходимо совершенствование существующих промышленных технологий при более эффективном использовании сырьевых ресурсов.

Новым перспективным субстратом для биотехнологии в настоящее время являются жиросодержащие отходы. Связано это с тем, что в пищевой промышленности отсутствуют рациональные технологии переработки накапливающихся в больших количествах жиросодержащих отходов. Так, количество генерируемого ежегодно в мире отработанного жира составляет около 29 млн. т [1]. Вовлечение отходов в качестве сырья для синтеза целевых продуктов способствует комплексному и более полному использованию жиросодержащих сырьевых ресурсов, среди которых жирные кислоты, низкосортные масла растительного и животного происхождения и образуемые при их переработке отходы.

Проблема утилизации жиросодержащих отходов актуальна и для рыбоперерабатывающей промышленности в связи с тем, что в процессе переработки рыбного сырья до 50 % и более идет в отходы, значительная часть которых не перерабатывается. Это оказывает существенное влияние на характеристику сточных вод и создает экологические проблемы. В России ежегодно вылавливают от 4,8 до 5,0 млн. т рыбы и морепродуктов, однако при производстве пищевой продукции из этого сырья в виде отходов от разделки остается от 50 % и выше массы сырья, биопотенциал которого недоиспользуется [2].

Особенностью рыбных отходов является их высокий органический потенциал, обусловленный наличием ценных белков и жиров, а также быстрая порча по причине активных гидролитических и окислительных процессов в жирах, идущих параллельно с автолитическими и микробиологическими изменениями в белковых тканях [3, 4].

Жиры, содержащиеся в рыбных отходах, обладают высокой биологической ценностью. Они являются источником физиологически активных полиненасы-

ценных жирных кислот (ПНЖК), в том числе уникальных эйкозапентаеновой (ЭПК) и докозагексаеновой жирной кислоты (ДГК) группы омега-3, благотворно влияющих на здоровье человека и животных [5, 6, 7], однако из-за быстрого прогоркания их применение в составе пищевых и кормовых продуктов ограничено.

В настоящее время рыбоперерабатывающие предприятия Калининградской области в основном ориентируются на местное сырье, вылавливаемое в Балтийском море, Куршском и Калининградском заливах. Промысловыми объектами лова являются балтийская килька (шпрот), балтийская сельдь (салака), лещ, судак, треска, корюшка и др. Особенно много вылавливается балтийской кильки. Уловы колеблются в зависимости от текущей промысловой обстановки. Из кильки в основном вырабатывают стерилизованные консервы, пользующиеся повышенным спросом. Особую популярность имеют консервы «Шпроты в масле», изготавливаемые из кильки горячего копчения. В Калининградском регионе только на двух основных крупных рыбзаводах (СПК «За Родину» и ООО «РосКон») ежедневно остается более 15 т жиросодержащих рыбных отходов. По статистике, в среднем в сутки накапливается около 10–12 т голов копченой кильки, 2–3 т голов скумбрии и примерно 500 кг внутренностей судака. При этом отходы шпротного производства СПК «За Родину» (головы копченой балтийской кильки) ежедневно в количестве 6–8 т вывозятся на мусорные полигоны, а предприятия несут финансовые затраты. Таким образом, безвозвратно уничтожаются уникальные природные белки и жиры рыб, загрязняется окружающая среда. По данным статистики, ежедневно утилизируются 1–1,5 т натурального рыбного жира и 1,6–1,8 т полноценного протеина [8, 9].

В отходах из данных видов рыб содержание жира колеблется от 12–22 % (головы копченой балтийской кильки и атлантической скумбрии) до 45–52 % (внутренности судака). Этот жир обладает высокой биологической ценностью, так как содержит 37–43 % ПНЖК, при этом до 30–35 % массы всех ПНЖК приходится на высоконепредельные длинноцепочечные ЭПК и ДГК жирные кислоты. В нем также содержатся жирорастворимые витамины (D, F, K, A). Из-за высокой ненасыщенности рыбный жир быстро подвергается гидролитической и окислительной порче, что делает его непригодным для использования в пищевых и кормовых целях [6, 10–12].

Мировая ситуация с рыбными отходами несколько отличается от отечественной. Основное количество рыбных отходов без задержки направляют на выработку рыбной муки и жира. Из жировой фракции рыбных отходов успешно получают CO₂-экстракты и стабилизированные композиции полиненасыщенных жирных кислот, концентраты омега-3 и омега-6 жирных кислот. Жир отходов лососевых рыб используется для получения антимикробных препаратов, противодействующих инфекционным заболеваниям [13–16]. Рыбный жир некондиционного качества путем переэтерификации триглицеридов успешно применяют для получения биодизельного топлива – энергоносителя нового поколения [17]. Возможно использование жиров пониженного качества для изготовления смазочных материалов с антиадгезионными свойствами [18], однако из-за невысоких количественных резервов организация таких производств является нерентабельной.

Важным фактором для качества жира, извлекаемого из рыбных отходов, является способ его выделения. Традиционный способ – тепловое вытапливание, основанное на нагревании сырья в водной среде до температуры 60–100 °C [13].

Среди инновационных способов получения рыбного жира известны обработка сырья токами высокой частоты, метод сухого отжима, выделение жира замораживанием, химическая и CO₂-экстракция, гидромеханический, электрохимический и ультразвуковой способы, щелочной гидролиз сырья, ферментативный способ, а также их различные комбинации [15].

Термический способ выделения жира, как самый простой и экологически безопасный, позволяет достаточно эффективно извлекать жир из рыбных отходов, являющихся высокоминерализованным коллагенсодержащим сырьем [19]. При этом оставшаяся обезжиренная масса представляет собой ценный протеиновый материал для изготовления различной полезной продукции.

В настоящее время рыбный жир рассматривают как источник углерода для биотехнологического синтеза востребованных продуктов, например, белков и биоразлагаемых пластиков – полигидроксиалканоев. Данные биополимеры обладают высокими технологическими свойствами, а их получение на основе нового углеродного субстрата (рыбного жира) может стать эффективным путем создания востребованного продукта и способом утилизации данных отходов.

Имеющиеся публикации свидетельствуют о возможности микробиологической биоконверсии жиров с помощью микроорганизмов. Так, показан способ эффективного синтеза микробных биопластиков на растительных маслах (пальмовом, подсолнечном и рыжиковом) [20] и отдельных жирных кислотах [21, 22].

Цель настоящей работы – исследование химического состава наиболее массовых рыбных отходов предприятий Калининградской области, качества и биологической ценности жиров, выделенных из них. Для достижения поставленной цели исследовали показатели качества и физико-химические характеристики жиров из шпротных отходов, голов скумбрии и внутренностей судака, отражающие их природу, состав и количество жирных кислот, а также потенциальную пригодность для микробного синтеза.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

При проведении экспериментов использовали рыбные отходы рыбконсервных заводов ООО «РосКон» и АО «Калининградский тарный комбинат» – головы копченой кильки, атлантической скумбрии и внутренности судака.

В отходах определяли массовые доли воды, белка, жира и минеральных веществ по методикам, регламентированным ГОСТ-7636.

Жир из рыбных отходов выделяли термическим способом в регулируемых условиях при температуре 68–83 °С, продолжительности экстракции 43 мин – 1 ч 22 минуты в зависимости от вида рыбного сырья [19]. Разделение смеси проводили центрифугированием при 3500 об./мин и температуре 40 °С.

Характеристики жира определяли по следующим методикам: кислотное число (КЧ), перекисное число (ПЧ), йодное число (ЙЧ), число омыления (ЧО), содержание неомыляемых веществ (СНВ), содержание примесей нежирового характера (СПНХ) – по ГОСТ-7636, анизидиновое число (АЧ) – по ГОСТ-31756, тиобарбитуровое число (ТБЧ) – по ГОСТ-Р 55810-2013, содержание массовой доли влаги (В) – по ГОСТ-11812.

Жирнокислотный состав жира определяли общепринятыми методами липидологии, реализуя следующие процедуры: к капле жира добавляли 1 мл смеси

метанола и серной кислоты (50:1 по объему). Метанолиз проводили при температуре 90 °С в течение 2 ч. Затем добавляли 2 мл дистиллированной воды и метиловые эфиры жирных кислот трижды экстрагировали гексаном. Полученные экстракты пропускали через безводный Na₂SO₄. Растворитель удаляли на вакуумном ротаторном испарителе. Метиловые эфиры жирных кислот анализировали на хромато-масс-спектрометре Agilent Technologies 7890А с масс-детектором Agilent Technologies 5975С (Agilent, США) [23].

Полученные количественные данные по химическому составу рыбного сырья и показателям его качества обрабатывали общепринятыми методами статистического анализа на 95 %-м доверительном уровне с использованием критерия Стьюдента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав исследованных рыбных отходов приведен в табл.1.

Таблица 1. Общий химический состав рыбных отходов

Table 1. General chemical composition of fish waste

Вторичное рыбное сырье	Содержание компонентов, %			
	вода	липиды	протеин	минеральные вещества
Головы скумбрии	56,4±3,5	24,9±1,9	14,6±1,9	4,1±0,2
Головы копченой кильки	55,6±2,2	20,3±1,1	18,3±1,6	5,8±0,35
Внутренности судака	39,2±2,1	42,1±1,2	17,3±1,9	1,2±0,2

Из табл. 1 следует, что использованные рыбные отходы содержат достаточно много жира (20,3–42,1 %), являются хорошими источниками белка (14,6–18,3 %). При этом в головах копченой кильки и скумбрии содержится повышенное количество минеральных веществ (4,1–5,8 %).

Основные характеристики качества и безопасности полученного жира, установленные по уровню накопления нежелательных веществ в результате гидролитических и окислительных процессов, представлены в табл. 2.

Таблица 2. Показатели качества жира из отходов рыбопереработки

Table 2. Quality indicators of oil from fish processing waste

Показатели	Головы скумбрии	Головы копченой кильки	Внутренности судака
Кислотное число, мг КОН / г	12,3±0,4	9,8±0,2	7,6±0,2
Перекисное число, ммоль активного кислорода / кг	25,7±1,1	5,1±0,6	8,6±0,3
Тиобарбитуровое число, ед. опт. плотности	1,61±0,02	0,26±0,02	0,48±0,04
Анизидиновое число, у.е.	15,4±0,1	12,3±0,2	2,8±0,2
Йодное число, г йода / 100 г	181,6±5,5	148,7±4,3	129,2±4,1
Число омыления, мг КОН / г	197,1±2,8	185,1±3,8	201,3±2,7
Неомыляемые вещества, %	2,81±0,04	3,12±0,06	0,91±0,02

Содержание влаги, %	0,81±0,01	0,28±0,01	0,37±0,01
Содержание примесей нежирового характера, %	2,12±0,03	0,77±0,02	1,08±0,03

Из табл. 2 следует, что полученные жиры нельзя считать пригодными для пищевого и кормового использования. В триацилглицеридах уже начались процессы гидролиза (КЧ=7,6–12,3 мг КОН/г жира) и первичного перекисного окисления (ПЧ=5,1–25,7 ммоль активного кислорода/кг), образовались некоторые продукты вторичного окисления (ТБЧ=0,26–1,61 ед. опт. пл.; АЧ=2,8–15,4 у.е.). Но данные процессы не глубинные и не повлияли существенно на качественные изменения с полиненасыщенными жирными кислотами, о чем свидетельствуют достаточно высокие значения йодного числа (ЙЧ=129,2–148,7 г йода/100 г жира), свойственные природным жирам данных рыб, а также показатели числа омыления (ЧО=185,1–201,3 мг КОН/г жира), характерные для жиров с незначительной деградацией жирных кислот. При этом полученные жиры можно считать достаточно чистыми, т. к. содержание нежелательных примесей (воды, неомыляемых веществ, компонентов нежирового характера) было невелико (НВ=0,91–3,12; СВ=0,28–0,81 %; СПНХ=0,77–2,12 %). Такие жиры вполне могут быть использованы в биотехнологическом синтезе востребованных продуктов (белков и биополимеров) в качестве источника углерода.

О биологической ценности жира, выделенного при оптимальных режимах термического воздействия из трех видов жиросодержащих рыбных отходов, судили по составу его жирных кислот (табл. 3).

Таблица 3. Жирнокислотный состав жиров, извлеченных из рыбных отходов, % от суммы жирных кислот

Table 3. Fatty acid composition of oil extracted from fish waste, % of the amount of fatty acids

Жирная кислота (ЖК)	Названия	Головы скумбрии	Головы копченой кильки	Внутренности судака
12:0	лауриновая	0,06	0,02	0,04
13:0	тридекановая	0,06	0,02	0,03
i-13:0	изо-тридекановая	нпо	0,03	0,07
14:0	миристиновая	4,53	2,35	3,18
i-14:0	изо-миристиновая	нпо	0,23	0,45
ai-14:0	антиизо-миристиновая	нпо	нпо	0,20
15:0	пентадекановая	0,71	0,27	0,57
15:0-i	изо-пентадекановая	0,11	нпо	0,20
16:0	пальмитиновая	19,04	18,23	16,59
i-16:0	изо-пальмитиновая	0,27	0,19	0,34
ai-16:0	антиизо-пальмитиновая	нпо	0,28	0,37
16:1ω7	пальмитолеиновая	4,06	10,24	21,50
16:2 ω6	гексадекадиеновая	нпо	0,48	0,68
17:0	маргариновая	0,82	0,36	0,78

18:0	стеариновая	5,88	4,26	4,49
i-18:0	изо-стеариновая	0,22	нпо	нпо
18:1 ω 9	олеиновая	11,42	28,83	25,28
18:1 ω 7	вакценовая	3,71	4,95	3,88
18:3 ω 3	линоленовая	0,89	4,80	3,31
20:0	арахиновая	0,78	нпо	нпо
20:1 ω 9	эйкозеновая	4,54	нпо	нпо
20:2 ω 6	эйкозациеновая	0,23	нпо	нпо
20:3 ω 3	эйкозатриеновая	нпо	0,14	0,14
20:4 ω 6	эйкозатетраеновая	нпо	2,68	4,66
20:5 ω 3	эйкозапентаеновая	12,31	7,27	6,26
22:0	бегеновая	0,32	0,07	нпо
22:1 ω 9	докозеновая	3,75	нпо	нпо
22:6 ω 3	докозагексаеновая	25,02	13,84	6,67
24:1 ω 9	нервоновая	0,32	0,46	0,14
Неидентифицированные ЖК		нпо	0,95	0,17
Σ насыщенных ЖК		26,31	32,8	27,31
Σ ненасыщенных ЖК		73,69	66,25	72,52
Σ насыщенных ЖК / Σ ненасыщенных ЖК		0,36	0,50	0,38
Σ моноеновые ЖК		44,48	27,8	50,8
Σ полиеновые ЖК		29,21	38,45	21,72
Σ длинноцепочечные ЖК (свыше 18 атомов углерода)		24,46	47,27	17,87

Примечание: нпо – ниже предела обнаружения.

Анализ жирнокислотного состава полученных рыбных жиров свидетельствует об их высокой биологической ценности, независимо от вида сырьевого источника. Все жиры содержат более 60 % ненасыщенных жирных кислот, в том числе основную олеиновую ЖК (11,4–28,8 %), при этом максимальное количество ПНЖК приходится на жир из голов копченой кильки (73,69 %). Преобладающей насыщенной жирной кислотой во всех жирах является пальмитиновая ЖК, что соответствует литературным данным [6, 13, 15]. Содержание пальмитиновой ЖК в килечном, судачном и скумбриевом жире соответственно составляет 18,23 %; 16,59 %; 19,04 %. Из МНЖК в наибольшем количестве найдена пальмитолеиновая кислота (10,24 %; 21,50 %; 4,06 %), что характерно для жиров морских рыб [4]. Во всех жирах соотношение насыщенных и ненасыщенных ЖК менее 0,5 (кроме скумбриевого жира – 0,5), что подтверждает его высокую биологическую эффективность по этому признаку. Во всех жирах установлено достаточно высокое содержание ПНЖК группы ω -3 (29,21 %; 21,72 %; 38,45 %), что свидетельствует об их метаболической эффективности и выгодно отличает от жиров теплокровных животных и растений [6]. Во всех рыбных жирах присутствуют в достаточно высоком количестве две редкие длинноцепочечные ЖК – эйкозапентаеновая (20:5 ω -3) и докозагексаеновая (22:6 ω -3), в сумме дающие 13–27 % всех жирных кислот. Данные ЖК обуславливают специфичность и уникальность рыбных

жиров, их высокую физиологическую значимость для многих биотехнологических процессов [5, 7].

Имеющиеся различия в жирнокислотном составе исследованных жиров свидетельствуют об их индивидуальной природе. Они обусловлены видом рыбы, средой обитания, характером питания, возрастом, местом аккумуляирования в теле рыбы для выполнения соответствующих физиологических функций и другими факторами. Например, следует отметить, что у океанических рыб, обитающих в соленой воде (скумбрия), больше содержание ДГК (25,02 %) и ЭПК (12,31 %), чем у рыб солоноватых водоемов (килька, содержание ДГК и ЭПК соответственно 13,84 % и 7,27 %) или у пресноводных рыб (судак, содержание ДГК и ЭПК соответственно 6,67 % и 6,26 %).

Другой особенностью жиров рыб, предпочитающих пресноводные водоемы, является повышенное содержание линоленовой кислоты (18:3 ω 3) в жире кильки, судака и скумбрии (соответственно 4,80 %, 3,31 % и 0,89 %) и эйкозатетраеновой кислоты (20:4 ω 6), количество которой составляет соответственно в жире кильки и судака 2,68 % и 4,66 % и отсутствует в жире скумбрии.

Из приведенных данных по составу жирных кислот липидных фракций, выделенных из жиросодержащих отходов рыбопереработки, видно, что все жиры, несмотря на присутствие нежелательных веществ (табл. 2), свидетельствующих об изменении качества, представляют собой концентраты ценных жирных кислот, в том числе ненасыщенных ЖК (66,25–73,69 %), полиненасыщенных ЖК (21,72–38,45 %), длинноцепочечных ПНЖК (17,87–47,27%) и уникальных длинноцепочечных ПНЖК группы омега-3 (ЭПК 6,26–12,31 % и ДГК 6,67–25,02 %). Полученные данные свидетельствуют о высоком метаболическом биопотенциале данных рыбных жиров.

Установленный качественный и количественный состав жирных кислот исследованных отходов рыбопереработки позволяет сделать вывод об их потенциальной пригодности для микробиологического синтеза в качестве углеродного субстрата. Так, первичная оценка жира, полученного термическим извлечением из отходов производства шпротных консервов из прибалтийской кильки при варьировании режимов выращивания бактерий и изменении соотношения C/N в среде, показала возможность синтеза белковой биомассы бактерий *Cupriavidus necator* или «зеленых» биопластиков – микробных полигидроксиалканоатов. На полной среде синтезирована высокобелковая биомасса с содержанием «сырого» белка и белка не менее 70 и 50 % соответственно с полным набором аминокислот, включая незаменимые. При лимитированном росте бактерий по азоту получены высокие (до 60–70 %) выходы полимеров [24, 25].

Получение жира с такими показателями качества и биологической ценности возможно только при извлечении жира из вторичного рыбного сырья термическим способом при температуре 90–100 °С. Способ основан на тепловом разрушении оболочек жировых клеток рыбы и их комплексов с белками, что позволяет жиру свободно вытекать без изменения химической природы. При этом инактивируются не только ферменты сырья, влияющие на гидролитические процессы в жире, но и микроорганизмы, содержащиеся в рыбных отходах в повышенном количестве и ухудшающие качество и биологическую ценность жира. Следует отметить достаточно высокие показатели выхода жира при термическом способе воздействия (9–21 % массы сырья) [19], что соответствует общепринятым

показателям жировых технологий рыбопереработки [15]. Полученные жиры содержат минимальные количества нежелательных веществ, в них мало изменена степень непредельности жирных кислот, все показатели находятся в диапазоне, свойственном жирам данных видов рыб.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на протекающие процессы гидролиза и перекисного окисления липидов, в рыбных жирах, выделенных термическим способом из вторичного рыбного сырья, содержатся в повышенном количестве ценные полиненасыщенные жирные кислоты.

Все исследованные жиры содержат более 60 % ненасыщенных жирных кислот, основной жирной кислотой является олеиновая (11,4–28,8 %); максимальное количество ПНЖК приходится на жир из голов копченой кильки (73,69 %); преобладающая насыщенная жирная кислота – пальмитиновая (16,6–19,0 %); среди МНЖК в наибольшем количестве содержится пальмитолеиновая ЖК (4,1–21,5 %). Во всех жирах установлено достаточно высокое содержание ПНЖК группы $\omega 3$ (21,7–38,5 %) при значительном количестве длинноцепочечных жирных кислот – эйкозапентаеновой (20:5 $\omega 3$) и докозагексаеновой (22:6 $\omega 3$), в сумме дающих 13–27 % от содержания всех жирных кислот.

Выделенные жиры можно считать источниками повышенного количества ценных длинноцепочечных полиненасыщенных жирных кислот, которые могут служить новым и эффективным углеродным субстратом для микробного синтеза целевых продуктов – белковой массы и полигидроксикарбонатов.

Список источников

1. Maddikeri G. L., Pandit A. B., Gogate P. R. Adsorptive Removal of Saturated and Unsaturated Fatty Acids Using Ion-Exchange Resins // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2012. V. 51. N 19. P. 6869–6876.
2. Биотехнология рационального использования гидробионтов / Т. М. Сафронова [и др.]. СПб: Лань, 2013. 412 с.
3. Advantages of techniques to fortify food products with the benefits of fish oil / A. Jamshidi, H. Cao, J. Xiao, J. Simal-Gandara // *Food Research International*. 2020. V. 137. P. 109353.
4. Биотехнология морепродуктов / О. Я. Мезенова [и др.]. М.: Мир, 2006. 560 с.
5. Omega-3 long-chain polyunsaturated fatty acids, EPA and DHA: Bridging the gap between supply and demand / D. R. Tocher et al. // *Nutrients*. 2019. V. 11. P. 89.
6. Технология жиров из водных биологических ресурсов: монография / Н. П. Боева, О. В. Бредихина, М. С. Петрова, Ю. А. Баскакова. М.: Изд-во ВНИРО, 2016. 107 с.
7. De Carvalho C. C., Caramujo M. J. The various roles of fatty acids // *Molecules*. 2018. V. 23. N 10. P. 2583.
8. Мезенова О. Я. Потенциал вторичного рыбного сырья // *Известия высших учебных заведений. Пищевая технология*. 2018. № 1. С. 11–18.

9. Исследование и рациональное применение пептидных и липидных композиций, получаемых при гидролизной переработке коллагенсодержащих тканей / О. Я. Мезенова, Д. Тишлер, С. В. Агафонова, Н. Ю. Мезенова [и др.] // Вестник Международной академии холода. 2021. № 1. С. 46–58.
10. Дамбарович Л. В., Агафонова С. В. Ферментативная экстракция жира из вторичного сырья атлантической скумбрии и его использование в функциональном питании // Вестник Международной академии холода. 2022. № 2. С. 48–55.
11. Новые подходы к технологии рыбьего жира из голов лососевых рыб / Н. П. Боева, М. С. Петрова, А. Г. Артемова, Ю. А. Баскакова // Труды ВНИРО. Технология переработки водных биоресурсов. 2015. Т. 158. С. 162–166.
12. Альраджаб М., Касьянов С. П., Шульгина Л. В. Пищевой жир из сардины иваси, характеристика качества и безопасности // Международная научная конференция «Наука. Исследования. Практика» (25 апр. 2020 г.): материалы. СПб, 2020. С. 212–217.
13. Разработка технологии получения жира из жиросодержащих отходов переработки промысловых рыб Волжско-Каспийского бассейна / М. Д. Мукатова, Н. А. Киричко, М. С. Моисеенко, С. А. Соколов // Известия ТИНРО. 2018. Т. 193. С. 211–222.
14. Соколов А. В. Современное состояние и тенденции развития рыбохозяйственного комплекса России // Технологии пищевой и перерабатывающей промышленности АПК – продукты здорового питания. 2019. № 4. С. 36–48.
15. Пищевые технологии. Технологии рыбной промышленности: энциклопедия. В 2-х ч. Ч. 2 / под ред. Л. С. Абрамовой. М.: Изд-во ВНИРО, 2019. 468 с.
16. Sc-CO₂ extraction of fish and fish by-products in the production of fish oil and enzyme / N. A. Jamalluddin, N. Ismail, S. R. Mutalib, A. M. Sikin // Bioresources and Bioprocessing. 2022. 9:21.
17. Мезенова О. Я., Максимова С. Н. Получение биодизеля из жира вторичного крабового сырья // Известия ТИНРО. 2023. Т. 203. № 3. С. 686–694.
18. Петров Б. Ф. Антифрикционная смазка на основе жировых отходов рыбообработывающих предприятий // Хранение и переработка сельхозсырья. 2012. № 7. С. 49–51.
19. Обоснование рациональных режимов термического выделения липидов из жиросодержащих рыбных отходов / О. Я. Мезенова, С. В. Агафонова, Н. Ю. Романенко, Н. С. Калинина [и др.] // Рыбное хозяйство. 2023. № 4. С. 103–110.
20. Volova T., Sapozhnikova K., Zhila N. *Cupriavidus necator* B-10646 growth and polyhydroxyalkanoates production on different plant oils // Int. Journal Biol Macromol. 2020. V. 164. P. 121–130.
21. Synthesis of Polyhydroxyalkanoates from Oleic Acid by *Cupriavidus necator* B-10646 / N. O. Zhila, G. S. Kalacheva, E. G. Kiselev, T. G. Volova // Journal of Siberian Federal University. Biology. 2020. V. 13. N 2. P. 208–217.
22. Biosynthesis of Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate) by *Cupriavidus necator* B-10646 from Mixtures of Oleic Acid and 3-Hydroxyvalerate Precursors / N. O. Zhila, G. S. Kalacheva, V. V. Fokht, S. S. Bubnova et al. // Journal of Siberian Federal University. Biology. 2020. V. 13. N 3. P. 1–11.

23. Zhila N., Kalacheva G., Volova T. Fatty acid composition and polyhydroxyalkanoates production by *Cupriavidus eutrophus* B-10646 cells grown on different carbon sources // *Process Biochemistry*. 2015. V. 50. P. 69–78.

24. Properties of degradable polyhydroxyalkanoates synthesized from new waste fish oils (WFO) / N. O. Zhila, E. G. Kiselev, V. V. Volkov, O. Ya. Mezenova et al. // *Int. J. Mol. Sci.* 2023. V. 24. N 16. P. 1–18.

25. Waste Fish Oil is a Promising Substrate for the Synthesis of Target Products of Biotechnology / N. O. Zhila, V. V. Volkov, O. Ya. Mezenova, E. G. Kiselev et al. // *Journal of Siberian Federal University. Biology*. 2023. V. 16. N 3. P. 386–397.

References

1. Maddikeri G. L., Pandit A. B., Gogate P. R. Adsorptive Removal of Saturated and Unsaturated Fatty Acids Using Ion-Exchange Resins. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2012, vol. 51, no. 19, pp. 6869–6876.

2. Safronova T. M. [i dr.]. *Biotehnologiya ratsional'nogo ispol'zovaniya gidrobiontov* [Biotechnology of rational use of hydrobionts]. Saint-Petersburg, Lan' Publ., 2013, 412 p.

3. Jamshidi A., Cao H., Xiao J., Simal-Gandara J. Advantages of techniques to fortify food products with the benefits of fish oil. *Food Research International*. 2020, vol. 137, p. 109353.

4. Mezenova O. Ya. [i dr.]. *Biotehnologiya moreproduktov* [Seafood biotechnology]. Moscow, Mir Publ., 2006, 560 p.

5. Tocher D. R. [et al.] Omega-3 long-chain polyunsaturated fatty acids, EPA and DHA: Bridging the gap between supply and demand. *Nutrients*, 2019, vol. 11, pp. 89.

6. Boeva N. P., Bredikhina O. V., Petrova M. S., Baskakova Yu. A. *Tekhnologiya zhirov iz vodnykh biologicheskikh resursov* [Technology of fats from aquatic biological resources]. Moscow, VNIRO Publ., 2016, 107 p.

7. De Carvalho C. C., Caramujo M. J. The various roles of fatty acids. *Molecules*, 2018, vol. 23, no. 10, p. 2583.

8. Mezenova O. Ya. Potentsial vtorichnogo rybnogo syr'ya [Secondary fish raw materials potential]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Pishchevaya tekhnologiya*, 2018, no. 1, pp. 11–18.

9. Mezenova O. Ya., Tishler D., Agafonova S. V., Mezenova N. Yu. [i dr.] *Issledovanie i ratsional'noe primeneniye peptidnykh i lipidnykh kompozitsiy, poluchаемых pri gidroliznoy pererabotke kollagensoderzhashchikh tkaney* [Research and rational use of peptide and lipid compositions obtained by hydrolysis processing of collagen-containing tissues]. *Vestnik Mezhdunarodnoy akademii kholoda*, 2021, no. 1, pp. 46–58.

10. Dambarovich L. V., Agafonova S. V. Fermentativnaya ekstraktsiya zhira iz vtorichnogo syr'ya atlanticheskoy skumbrii i ego ispol'zovanie v funktsional'nom pitanii [Enzymatic extraction of oil from Atlantic mackerel waste and its use in functional nutrition]. *Vestnik Mezhdunarodnoy akademii kholoda*, 2022, no. 2, pp. 48–55.

11. Boeva N. P., Petrova M. S., Artemova A. G., Baskakova Yu. A. *Novye podkhody k tekhnologii ryb'ego zhira iz golov lososevykh ryb* [New approaches to the

technology of fish oil from salmon heads]. *Trudy VNIRO. Tekhnologiya pererabotki vodnykh bioresursov*, 2015, vol. 2, pp. 48–55.

12. Al'radzhab M., Kas'yanov S. P., Shul'gina L. V. Pishchevoy zhir iz sardiny ivasi, kharakteristika kachestva i bezopasnosti [Edible oil from sardine ivasi, quality and safety characteristics]. *Materialy Mezhdunarodnoy nauchnoy konferentsii «Nauka. Issledovaniya. Praktika»* [Materials of the International Scientific Conference "Science. Researches. Practice"]. Saint-Petersburg, 2020, pp. 212–217.

13. Mukatova M. D., Kirichko N. A., Moiseenko M. S., Sokolov S. A. Razrabotka tekhnologii polucheniya zhira iz zhirosoderzhashchikh otkhodov pererabotki promyslovykh ryb Volzhsko-Kaspiyskogo basseyna [Development of technology for the production of oil from oil-containing waste from the processing of commercial fish in the Volga-Caspian basin]. *Izvestiya TINRO*, 2018, vol. 193, pp. 211–222.

14. Sokolov A. V. Sovremennoe sostoyanie i tendentsii razvitiya rybokhozyaystvennogo kompleksa Rossii [The current state and trends in the development of the Russian fisheries sector]. *Tekhnologii pishchevoy i pererabatyvayushchey promyshlennosti APK – produkty zdorovogo pitaniya*, 2019, no. 4, pp. 36–48.

15. Abramova L. S. (ed.) *Pishchevye tekhnologii. Tekhnologii rybnoj promyshlennosti* [Food technology. Fishing industry technologies]. Moscow, VNIRO Publ., 2019, 468 p.

16. Jamalluddin N. A., Ismail N., Mutalib S. R., Sikin A. M. Sc-CO₂ extraction of fish and fish by-products in the production of fish oil and enzyme. *Bioresources and Bioprocessing*, 2022, 9:21.

17. Mezenova O. Ya., Maksimova S. N. Poluchenie biodizelya iz zhira vtorichnogo krabovogo syr'ya [Production of biodiesel from the oil of secondary crab raw materials]. *Izvestiya TINRO*, 2023, vol. 203, no. 3, pp. 686–694.

18. Petrov B. F. Antifriktsionnaya smazka na osnove zhirovyykh otkhodov ryboobrabatyvayushchikh predpriyatiy [Antifriction lubricant based on fatty waste from fish processing enterprises]. *Khranenie i pererabotka sel'khozsyrya*, 2012, no. 7, pp. 49–51.

19. Mezenova O. Ya., Agafonova S. V., Romanenko N. Yu., Kalinina N. S. [i dr.]. Obosnovanie ratsional'nykh rezhimov termicheskogo vydeleniya lipidov iz zhirosoderzhashchikh rybnykh otkhodov [Substantiation of rational modes of thermal isolation of lipids from fatty fish waste]. *Rybnoe khozyaystvo*, 2023, no. 4, pp. 103–110.

20. Volova T., Sapozhnikova K., Zhila N. *Cupriavidus necator* B-10646 growth and polyhydroxyalkanoates production on different plant oils. *Int. Journal Biol Macromol*, 2020, vol. 164, pp. 121–130.

21. Zhila N. O., Kalacheva G. S., Kiselev E. G., Volova T. G. Synthesis of Polyhydroxyalkanoates from Oleic Acid by *Cupriavidus necator* B-10646. *Journal of Siberian Federal University. Biology*, 2020, vol. 13, no. 2, pp. 208–217.

22. Zhila N. O., Kalacheva G. S., Fokht V. V., Bubnova S. S. [et al.] Biosynthesis of Poly (3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate) by *Cupriavidus necator* B-10646 from Mixtures of Oleic Acid and 3-Hydroxyvalerate Precursors. *Journal of Siberian Federal University. Biology*, 2020, vol. 13, no. 3, pp. 1–11.

23. Zhila N., Kalacheva G., Volova T. Fatty acid composition and polyhydroxyalkanoates production by *Cupriavidus eutrophus* B-10646 cells grown on different carbon sources, *Process Biochemistry*, 2015, vol. 50, pp. 69–78.

24. Zhila N. O., Kiselev E. G., Volkov V. V., Mezenova O. Ya. [et al.] Properties of degradable polyhydroxyalkanoates synthesized from new waster fish oils (WFO). *Int. J. Mol. Sci.*, 2023, vol. 24, no. 16, pp. 1–18.

25. Zhila N. O., Volkov V. V., Mezenova O. Ya., Kiselev E. G. [et al.] Waste Fish Oil is a Promising Substrate for the Synthesis of Target Products of Biotechnology. *Journal of Siberian Federal University. Biology*, 2023, vol. 16, no 3, pp. 386–397.

Информация об авторах

О. Я. Мезенова – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой пищевой биотехнологии

С. В. Агафонова – кандидат технических наук, доцент кафедры пищевой биотехнологии

Н. Ю. Романенко – кандидат технических наук, доцент кафедры пищевой биотехнологии

Н. С. Калинина – заведующая лабораториями

В. В. Волков – директор Центра передовых технологий использования белков

Е. Г. Киселев – кандидат технических наук, старший научный сотрудник

Н. О. Жила – кандидат биологических наук, старший научный сотрудник

Л. В. Дамбарович – аспирант

Information about the authors

O. Ya. Mezenova – Doctor of Engineering, Professor, Head of the Department of Food Biotechnology

S. V. Agafonova – PhD in Engineering, Associate Professor of the Department of Food Biotechnology

N. Yu. Romanenko – PhD in Engineering, Associate Professor of the Department of Food Biotechnology

N. S. Kalinina – Head of Laboratories

V. V. Volkov – Director of the Center for Advanced Technologies in the Use of Protein

E. G. Kiselev – PhD in Engineering, Senior Researcher

N. O. Zhila – Ph.D. in Biology, Senior Researcher

L. V. Dambarovich – Postgraduate Student

Статья поступила в редакцию 03.04.2024; одобрена после рецензирования 15.04.2024; принята к публикации 02.05.2024.

The article was submitted 03.04.2024; approved after reviewing 15.04.2024; accepted for publication 02.05.2024.