

Научная статья

УДК 664

DOI 10.46845/1997-3071-2023-68-71-79

Получение пищевых дисперсий с использованием высокомолекулярного коллагена чешуи рыб

Виктор Иванович Воробьев¹, Ольга Павловна Чернега²

^{1,2} Калининградский государственный технический университет, Калининград, Россия

¹ viktor.vorobev@klgtu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8209-7851>

² olga.chernega@klgtu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4150-2731>

Аннотация. Разработан способ пищевой дисперсии, где в качестве загустителя-стабилизатора используются коллагенсодержащая и минеральная добавки из чешуи рыб. Процесс их получения заключается в обработке рыбьей чешуи в смесителе с добавлением сухой поваренной соли, пищевой соды и дробленого льда и последующей промывке водой. Далее чешуя выдерживается в водном растворе в смеси пищевой соли, кожуры цитрусовых и пищевой соды, затем опять промывается водой, после чего высушивается воздухом, измельчается и сепарируется. Таким образом изготовлены добавки: рыбная коллагенсодержащая, имеющая волокнистую структуру, и минеральная (порошок), главная составляющая которой – гидроксипатит кальция. Базой пищевых дисперсий являлось сырье животного (свиной и куриный фарш) и растительного (кабачковая икра, белая фасоль) происхождения. Основа пищевой дисперсии смешивалась с рыбной коллагеновой (0,5–10 %) и минеральной (0,3–1,0 %) добавками, гомогенизировалась (растительное сырье) в процессе термической обработки и охлаждалась либо выдерживалась в холодильной камере (животное сырье) в течение 90 мин, формировалась (тефтели), обрабатывалась в пароконвектомате при 180 °С в течение 20 мин и охлаждалась. Потери массы сырья при запекании тефтелей из фарша птицы (37,51 % – контроль) в зависимости от содержания коллагеновой добавки (0,5–10 % от общей массы сырья) снизились и составили 35,54–28,22 % соответственно, а тефтелей из фарша свинины (29,98 % – контроль) – 24,67–20,04 %. Аналогично, потери массы кабачковой икры (8 % – контроль) снизились до 2 %, а пасты-пюре из белой фасоли (13,3 % – контроль) – до 0,7 %.

Ключевые слова: пищевые дисперсии, рыбья чешуя, рыбная коллагенсодержащая добавка, гидроксипатит

Для цитирования: Воробьев В. И., Чернега О. П. Получение пищевых дисперсий с использованием высокомолекулярного коллагена чешуи рыб // Известия КГТУ. 2023. № 68. С. 71–79. DOI: 10.46845/1997-3071-2023-68-71-79.

Original article

Obtaining food dispersions using high-molecular fish scale collagen

Viktor I. Vorobyov¹, Ol'ga P. Chernega²

^{1,2}Kaliningrad State Technical University, Kaliningrad, Russia

¹viktor.vorobev @klgtu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8209-7851>

²olga.chernega@klgtu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4150-2731>

Abstract. A method has been developed for obtaining a food dispersion, where collagen-containing and mineral additives obtained from fish scales are used as a thickener-stabilizer. The process of obtaining them consists in processing fish scales in a mixer with the addition of dry table salt, baking soda and crushed ice, followed by rinsing with water. The washed scales are kept in an aqueous solution with the addition of a mixture of table salt, citrus peel and baking soda, followed by rinsing with water. The cleaned scales are air-dried, crushed and separated to obtain a fish collagen-containing additive having a fibrous structure and a mineral (powder) additive based on calcium hydroxyapatite. The basis of food dispersions was raw materials of animal (pork and minced chicken) and vegetable (zucchini caviar, white beans) origin. The basis of the food dispersion was mixed with a fish collagen supplement (0.5–10 %) and a mineral supplement (0.3–1 %), homogenized (vegetable raw materials) during heat treatment and cooled or kept in a refrigerator (animal raw materials) for 90 minutes, formed (meatballs) and heat-treated (180 °C for 20 minutes) in a combi steamer and cooled. The mass loss of raw materials during baking meatballs from minced poultry (37.51 % – control), depending on the content of the collagen additive (0.5–10 % of the total mass of raw materials), decreased and amounted to 35.54–28.22 % and accordingly, meatballs from minced pork (29.98 % – control) decreased and amounted to 24.67–20.04 %. Similarly, the mass loss of squash caviar (8 % – control) decreased to 2 %, and the loss of white bean paste-puree (13.3 % – control) decreased to 0.7 %.

Key words: food dispersions, fish scales, fish collagen supplement, hydroxyapatite

For citation: Vorobyov V. I., Chernega O. P. Obtaining food dispersions using high-molecular fish scale collagen. *Izvestiya KGTU = KSTU News*. 2023; (68): 71–79. (In Russ). DOI: 10.46845/1997-3071-2023-68-71-79.

ВВЕДЕНИЕ

Коллаген является семейством фибриллярных (нитевидных) белков, не растворимых в холодной воде. В процессе переработки коллагенсодержащего сырья (нагрев, кислотный, щелочной, ферментативный гидролиз и др.) образуется желатин, способный набухать и растворяться в жидкостях. Волокнистый коллаген и желатин имеют высокую степень гидратации, хорошо связывая жир и воду (их гели сохраняют структуру в процессе замораживания и размораживания), поэтому в значительных объемах применяются при получении пищевых дисперсий в качестве загустителя, стабилизатора, гелеобразователя, пенообразователя и водоудерживающего агента при производстве различных продуктов питания [1]. Рыбья

чешуя является источником белка, представляющего в основном коллаген (40–72 % от общей массы сырья), и минеральных веществ (19–40 %), состоящих главным образом из гидроксиапатита кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ [2]. Ввиду невос требованности сотни тысяч тонн рыбьей чешуи ежегодно вывозятся на свалки, где при ее разложении выделяются дурно пахнущие летучие вещества и образуется токсичный метан. Вовлечение рыбьей чешуи в производственный цикл является весьма актуальной задачей.

Известен способ получения колбасы из морепродуктов с повышенным содержанием коллагенового белка из рыбьей чешуи, которую ферментировали, получая желатин, в количестве 20–40 % смешивая его с другими составляющими рецептуры [3].

Предложены способы получения напитков, в состав которых с целью улучшения функциональных свойств и повышения качества готовой продукции вводят порошок водорастворимого коллагена или желатина, полученного из рыбьей чешуи [4–6].

Разработан биосовместимый материал, зарегистрированный под торговой маркой "Propetite", включающий стадию получения экстракта гидроксиапатита и экстракта коллагена из чешуи рыб, которые перемешиваются в соотношении 8:2 и высушиваются горячим воздухом с образованием композиционного материала как профилактического средства с целью укрепления костей [7].

Показана возможность обработки чешуи путем варки под давлением в насыщенном паре с последующим сбросом давления до атмосферного, при этом происходит быстрое выделение паров воды ("взрыв") из чешуи, что приводит к ее частичному разрушению и уменьшению молекулярной массы. При этом получают различные продукты (желатин, пептид коллагена, гликопротеин, полисахарид), которые дополнительно обрабатываются и высушиваются [8]. Указанные способы предполагают перевод коллагена чешуи в растворимое состояние с последующей его сушкой, что значительно увеличивает себестоимость коллагена и соответственно цену конечного пищевого продукта. Кроме того, продукты гидролиза коллагена имеют более низкую молекулярную массу (глютин, пептиды и др.), что снижает их функциональные свойства как загустителя, стабилизатора и водоудерживающего агента.

Целью работы является получение высокомолекулярного (нерастворимого в воде) коллагена из рыбьей чешуи экономически приемлемым способом и использование его в качестве добавки в пищевых дисперсиях, требующих термической обработки.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалом для исследований являлись кабачковая икра (кабачки 2 кг, лук 0,5 кг, помидоры 1,5 кг, соль 2 ч. л., сахар 2 ч. л., черный перец, хмели-сунели, растительное масло (для обжарки лука), белая фасоль, куриный и свиной фарш, коллагеновая и гидроксиапатитовая фракции рыбьей чешуи).

Эксперименты проводились в лабораториях кафедры технологии продуктов питания и кафедры химии ФГБОУ ВО "КГТУ" (Калининград).

Коллагеновую и гидроксиапатитовую фракции получали в лабораторных условиях из чешуи рыб (судак, сазан) по ранее разработанной технологии [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В 2022 г. исследователями (ФГБОУ ВО КГТУ, г. Калининград) был разработан способ получения пищевых дисперсий (находится в стадии патентования), где в качестве сырья для коллагенсодержащей добавки, являющейся компонентом рецептуры, была использована чешуя рыб [10]. В предлагаемом способе компоненты пищевой дисперсии – волокнистая коллагеновая и гидроксиапатитовая фракции из чешуи рыб. Процесс их производства заключается в обработке сырья, представляющего собой смесь сухой поваренной соли, пищевой соды и дробленого льда, в смесителе, что позволяет очистить чешую от органических примесей (слизи, жира, крови, пигмента и т. д.), которые легко удаляются при последующей промывке водой. Предварительно очищенная чешуя далее выдерживается в водном растворе с добавлением смеси пищевой соли, кожуры цитрусовых и пищевой соды, что улучшает качество ее очистки за счет перехода части соле- и водорастворимых соединений и жира, а также низкомолекулярных летучих веществ, ответственных за образование рыбного запаха, в раствор, который затем удаляется при последующей промывке сырья пресной водой. Очищенная чешуя высушивается в потоке воздуха, измельчается и сепарируется с образованием коллагеновой волокнистой добавки и порошка, основным компонентом которого является гидроксиапатит кальция.

Рыбная коллагенсодержащая добавка (РКД), а также гидроксиапатит кальция (ГК) смешивались и гомогенизировались в процессе термической обработки при заданной температуре с растительным (кабачковая икра, фасоль) и животным сырьем (фарш из мяса птицы и свинной). Процесс производства пищевой дисперсии осуществлялся следующим образом.

Из куриного филе и мякотной части свиного окорока получали фарши на мясорубке с диаметром отверстия 3,5 мм, в каждый добавляли 1 % пищевой соли, 0,3 % ГК и 0,5–10 % РКД, перемешивали, выдерживали (стабилизировали) в холодильной камере (4 °С) в течение 90 мин. Далее формировали тефтели массой 45–55 г, которые запекали в пароконвектомате (печь пароконвекционная шести уровней ПКА-1/В) при 180 °С в течение 20 мин до температуры в центре продукта 80 °С и охлаждали. Потери сырья при приготовлении тефтелей в зависимости от содержания РКД (в процентах от общей массы сырья) представлены в табл. 1.

Таблица 1. Потери массы сырья при запекании тефтелей из мяса птицы и свинины в зависимости от процента содержания РКД

Table 1. Weight loss of raw materials when baking meatballs from poultry and pork meat, depending on the % content of FCS

РКД, %	Тефтели					
	из свиного фарша			из куриного фарша		
	масса до обработки, г	масса после термообработки, г	потери, %	масса до обработки, г	масса после термообработки, г	потери, %
1	2	3	4	5	6	7
0 (контроль)	46,49	32,55	29,98	49,63	31,01	37,51

Окончание таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
0,5	53,11	40,01	24,67	52,90	34,10	35,54
1	53,50	40,52	24,26	52,07	34,01	34,68
2	49,59	37,94	23,49	51,35	33,85	34,07
4	52,92	40,67	23,14	51,18	34,40	32,78
6	51,63	40,66	21,24	51,80	35,38	31,69
8	57,83	45,99	20,47	52,90	37,49	29,13
10	54,37	43,47	20,04	55,76	40,02	28,22

Из табл. 1 видно, что с увеличением содержания РКД в общей массе сырья (от 0 до 10 %) уменьшаются его потери (фарш свиной с 29,98 % (контроль) до 20,04 %, аналогично фарш куриный – с 37,51 до 28,22 %), и, соответственно, увеличивается выход готовой продукции. При этом консистенция тефтелей становится более нежной и сочной по сравнению с контролем за счет связывания части жидкости фарша коллагеном. Кроме того, контрольные образцы имели крупитчатую, слегка рыхлую структуру, а с добавлением коллагеновой фракции чешуи (загуститель-стабилизатор) текстура мяса на срезе ножом имела однородную плотную ровную поверхность.

Механизм действия РКД заключается в следующем: в процессе термообработки вначале происходит сокращение и набухание коллагеновых волокон, а затем их термический гидролиз в присутствии воды до образования желеобразного глютена (желатина), который, оседаясь и сорбируя на поверхности твердых частиц пищевой дисперсии, при охлаждении превращается в гель, стабилизируя систему. Присутствие в сырье кислот ускоряет процесс денатурации коллагена, особенно в начальной фазе (до 5–10 мин), а солей – заметно снижает скорость желатинирования [11].

РКД для продуктов на основе растительного сырья применяли на кабачковой икре и белой фасоли.

Приготовленную кабачковую смесь измельчали блендером (кухонный процессор Kenwood kMix HB790 series) и нагревали до кипения, далее добавляли РКД (1,0–10,0 %), ГК (1,0 %) от общей массы сырья, затем перемешивали в течение 3 мин и охлаждали до комнатной температуры. Потери сырья при приготовлении кабачковой икры в зависимости от содержания РКД (в процентах от общей массы сырья) представлены в табл. 2.

Таблица 2. Потери массы сырья при приготовлении кабачковой икры в зависимости от процентов содержания РКД

Table 2. Weight loss of raw materials in the preparation of squash caviar, depending on the % content of FCS

РКД, %	Икра кабачковая			
	масса до обработки, г	масса после термообработки, г	потери, %	pH
1	2	3	4	5
0 (контроль)	150,0	138	8,0	5,51

Окончание таблицы 2

1	2	3	4	5
1	150,0	138	8,0	5,65
2	150,0	138	8,0	5,73
4	150,0	140	6,7	5,84
6	150,0	142	5,3	5,93
8	150,0	145	3,3	5,87
10	150,0	147	2,0	5,95

Как видно из табл. 2, с увеличением РКД (загуститель-стабилизатор) в образцах кабачковой икры происходит уменьшение потерь ее массы при нагревании, а также снижается кислотность (рН с 5,51 до 5,95), что выражается в усилении сладкого привкуса, изменении консистенции (более густая, слегка желеобразная, однородная масса без признаков расслоения) и меньшей подвижности (текучести) кабачковой икры (рис. 1).



Рис. 1. Кабачковая икра с различным содержанием РКД
(0 (контроль), 1, 2, 4, 6, 8, 10 %) слева направо
Fig. 1. Zucchini caviar with different content of FCS
(0 (control), 1, 2, 4, 6, 8, 10%) from left to right

В процессе обработки белую фасоль вымачивали в холодной воде (соотношение 1:2 по массе) при комнатной температуре в течение 14 ч, далее воду сливали. Вымоченную фасоль измельчали блендером (кухонный процессор Kenwood kMix HB790 series) с добавлением 1 % пищевой соли, 1 % сахара. Бобовые имеют повышенное содержание кальция (200 мг/100 г), поэтому ГК не добавляли. Гомогенизированную пасту-пюре нагревали до кипения, добавляли РКД (1,0–10,0 %), перемешивали в течение 3 мин и охлаждали. Потери сырья при приготовлении пасты-пюре в зависимости от содержания РКД (в процентах от общей массы сырья) представлены в табл. 3.

Таблица 3. Потери массы сырья при приготовлении пасты-пюре из белой фасоли в зависимости от процентов содержания РКД

Table 3. Weight loss of raw materials in the preparation of white bean paste-puree, depending on the % content of FCS

РКД, %	Фасолевая паста-пюре			
	масса до обработки, г	масса после термообработки, г	потери, %	pH
0 (контроль)	150,0	130,0	13,3	4,84
1	150,0	132,0	12,0	5,73
2	150,0	134,0	10,7	5,91
4	150,0	140,0	6,7	6,03
6	150,0	144,0	4,0	6,18
8	150,0	148,0	1,3	6,18
10	150,0	149,0	0,7	6,27

Как видно из табл. 3, с увеличением РКД (загуститель-стабилизатор) в образцах фасолевой пасты-пюре при нагревании уменьшаются потери ее массы, а также снижается кислотность (pH с 4,84 до 6,27), что выражается в усилении сладкого вкуса, изменении консистенции (более густая, плотная), меньшей подвижности (текучести) пасты, которая при содержании 4 % и более коллагеновой волокнистой фракции рыбьей чешуи становится неподвижной пастообразной однородной массой без признаков расслоения (рис. 2).



Рис. 2. Фасолевая паста-пюре с различным содержанием РКД
(0 (контроль) 1, 2, 4, 6, 8, 10 %) слева направо

Fig. 2. Bean paste-puree with different content of FCS
(0 (control) 1, 2, 4, 6, 8, 10 %) from left to right

Проведенные исследования по получению пищевых дисперсий на основе животного и растительного сырья с использованием РКД, являющейся загустителем-стабилизатором, показали, что данная добавка способствует значительному уменьшению потери массы дисперсии при термической обработке за счет связывания жидкости продуктами гидролиза (глютин и др.) рыбного коллагена.

ВЫВОДЫ

Вовлечение в производственный цикл малоиспользуемой рыбьей чешуи и получение ценной многофункциональной коллагеновой добавки, а также биогенного гидроксиапатита экономически приемлемым способом, с целью применения их в качестве рецептурных компонентов пищевых дисперсий способствуют повышению их пищевой ценности (увеличение содержания белка и кальция), снижению себестоимости (дешевый источник сырья) и улучшению экологической составляющей предприятий.

Предлагаемый способ получения пищевой дисперсии является простым и дешевым, так как используются побочное рыбное сырье и физические методы обработки. Применение пищевой дисперсии с заданным количеством высокомолекулярного коллагена и минеральных компонентов с пониженной кислотностью при производстве продуктов на основе сырья животного и растительного происхождения позволяет уменьшить потери массы при термической обработке и улучшить органолептические показатели готовых к употреблению изделий.

Список источников

1. Корниенко Т. С., Загоруйко Е. А., Сорокина Ю. Н. Дисперсные системы и структурообразование: учеб. пособие. Воронеж: ВГТА, 2009. 100 с.
2. Begum M., Mun M. Z. U. A. M., Satter M. A. Nutritional profiling of selected fish's scales: An approach to determine its prospective use as a biomaterial // International Journal of Fisheries and Aquatic Studies. 2021. V. 9. N 3. P. 26–31.
3. Seafood sausage rich in fish scale collagen protein and preparation method thereof: pat. 105533498 (CN) / Li Tingting, Li Jianrong, Cui Fangchao, Li Xuepeng, Liu Mingshuang; Appl. 08.01.2016; Publ. 04.05. 2016, pp. 10.
4. Beverage containing fish scale collage: pat. 108464415 (CN) / Hui Cheng-Yue, Zhou Shuhui; Appl. 02. 03. 2018; Publ. 2018-08-31, pp. 5.
5. Fresh ginger and fish scale beverage: pat. 107410776 (CN) / Chang Yulong; Appl. 29. 03. 2017; Publ. 01. 12. 2017, pp. 11.
6. Verkhivker Ya. G., Myroshnichenko E. A., Pavlenko, S. I. Development of technology of juice fruits collagen rich products. Food systems. 2021. V. 4. N 2. P. 106–110. <https://doi.org/10.21323/2618-9771-2021-4-2-106-110>.
7. Biocompatible material and method for producing the same: pat. 2009107938 (JP) / Okada Yoshiaki; Appl. 27. 04. 2009; Publ. 21. 05. 2009, pp. 49.
8. Method for manufacturing fish scale processed goods: pat. 107614520 (CN) / Men Yali, Matsuda Hiroyuki, Kobayashi Kazuto; Appl. 02.07.2015; Publ. 19.01.2018, pp. 14.
9. Воробьев В. И., Нижникова Е. В. Получение фракций коллагена и гидроксиапатита из рыбьей чешуи // Известия КГТУ. 2021. № 62. С. 80–91.
10. Способ получения пищевой дисперсии: № 2022104663/10(009834), Рос. Федерация / Воробьев В. И., Чернега О. П.; заявл. 21.02.2022.
11. Колаковский Э. Технология рыбного фарша. Москва: Агропромиздат, 1991. С. 43–45.

References

1. Kornienko T. S., Zagorulko E. A., Sorokina Yu. N. *Dispersnye sistemy i strukturoobrazovanie: ucheb. posobie* [Disperse systems and structure formation: student's book]. Voronezh, VGTA, Publ., 2009, 100 p.
2. Begum M., Mun M. Z. U. A. M., Satter M. A. Nutritional profiling of selected fish's scales: An approach to determine its prospective use as a biomaterial. *International Journal of Fisheries and Aquatic Studies*, 2021, vol. 9, no. 3, pp. 26–31.
3. Li Tingting, Li Jianrong, Cui Fangchao, Li Xuepeng, Liu Mingshuang. Seafood sausage rich in fish scale collagen protein and preparation method thereof. Pat. CN 105533498, 2016.
4. Hui Cheng-Yue, Zhou Shuhui. Beverage containing fish scale collage. Pat. CN108464415, 2018.
5. Chang Yulong. Fresh ginger and fish scale beverage. Pat. CN 107410776, 2017.
6. Verkhivker Ya. G., Myroshnichenko E.A., Pavlenko, S.I. Development of technology of juice fruits collagen rich products. *Food systems*, 2021, vol. 4, no. 2, pp. 106–110, <https://doi.org/10.21323/2618-9771-2021-4-2-106-110>.
7. Okada Yoshiaki. Biocompatible material and method for producing the same: pat. JP 2009107938, 2009.
8. Men Yali, Matsuda Hiroyuki, Kobayashi Kazuto. Method for manufacturing fish scale processed goods. Pat. CN 107614520, 2018.
9. Vorob'ev V. I., Nizhnikova E. V. Poluchenie fraktsiy kollagena i gidroksiapatita iz ryb'ey cheshui [Obtaining fractions of collagen and hydroxyapatite from fish scales]. *Izvestiya KGTU*, 2021, no. 62, pp. 80–91.
10. Vorobyov V. I., Chernega O. P. Sposob polucheniya pishchevoy dispersii [Method for obtaining food dispersion]. Patent RF no. 2022104663/10(009834), 2022. (In Russ.).
11. Kolakovskiy E. *Tekhnologiya rybnogo farsha* [Minced fish technology]. Moscow, Agropromizdat Publ., 1991, pp. 43–45.

Информация об авторах

В. И. Воробьев – кандидат технических наук, доцент кафедры химии

О. П. Чернега – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии продуктов питания

Information about the authors

V. I. Vorobyov – PhD in Engineering, Associate Professor of the Department of Chemistry

O. P. Chernega – PhD in Engineering, Associate Professor of the Department of Food Products Technology

Статья поступила в редакцию 31.10.2022; одобрена после рецензирования 02.11.2022; принята к публикации 03.11.2022.

The article was submitted 31.10.2022; approved after reviewing 02.11.2022; accepted for publication 03.11.2022.