УДК 664.959.5

# Влияние посола сельди на физико-химические и функциональные свойства коллагеновых гидролизатов, полученных из ее кожи

Е. А. Рудова\*, Е. Э. Куприна, К. В. Боброва

\*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия;

e-mail: czvetova123@mail.ru, ORCID: https://orcid.org/0009-0009-0665-8405

Информация о статье Реферат

Поступила в редакцию 31.03.2025;

получена после доработки 03.07.2025;

принята к публикации 18.07.2025

Ключевые слова: гидролизат коллагена, электрохимический гидролиз, переработка рыбных отходов, сельдь атлантическая, посол сельди

Для цитирования

Продукты гидролиза кожи – отходы производства пресервов из сельди соленой – имеют высокий потенциал использования в пищевой промышленности и сельском хозяйстве в качестве добавок, повышающих пищевую ценность продуктов питания и кормов. В работе проведено сравнительное исследование свойств гидролизатов из кожи атлантической сельди соленой и свежемороженой. Гидролиз сырья проводился в среде католита, полученного в результате электролиза воды. Степень гидролиза гидролизата из кожи сельди свежемороженой составила  $38.7 \pm 0.1$  %, из кожи сельди соленой  $-52.2 \pm 0.2$  %. Гидролизат из кожи сельди свежемороженой показал большую пенообразующую способность, чем гидролизат из кожи сельди соленой, 233 ± 3 и 167 ± 3 % соответственно. Однако гидролизат из кожи сельди соленой образовывал более стабильные при хранении пену и жировую эмульсию, что дало возможность рекомендовать его к использованию в эмульсионных продуктах питания. В обоих гидролизатах обнаружены аминокислоты: пролин, глицин, аланин и глутаминовая кислота. Рассчитано содержание коллагена в гидролизатах из кожи сельди соленой и свежемороженой, которое составило  $25.1 \pm 0.5$  и  $18.7 \pm 0.4$  мг/мл соответственно, что позволило рекомендовать гидролизаты, полученные предложенным способом, в качестве добавок, повышающих пищевую ценность продуктов питания и кормов.

Рудова Е. А. и др. Влияние посола сельди на физико-химические и функциональные свойства коллагеновых гидролизатов, полученных из ее кожи. Вестник МГТУ. 2025. Т. 28, № 3. С. 348–359. DOI: https://doi.org/10.21443/1560-9278-2025-28-3-348-359.

# The effect of salting herring on the physicochemical and functional properties of collagen hydrolysates obtained from its skin

Ekaterina A. Rudova\*, Elena E. Kuprina, Kristina V. Bobrova

\*Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia; e-mail: czvetova123@mail.ru, ORCID: https://orcid.org/0009-0009-0665-8405

Article info

Received 31.03.2025;

received in revised form 03.07.2025;

accepted 18.07.2025

Key words:

collagen hydrolysate, electrochemical hydrolysis, fish waste processing, Atlantic herring, herring ambassador

For citation

Skin hydrolysis products – waste from the production of preserves from salted herring – have a high potential for use in the food industry and in agriculture as additives that increase the nutritional value of food and feed. The work contains a comparative study of the properties of hydrolysates from the skin of salted and fresh-frozen Atlantic herring. Hydrolysis of the raw material has been carried out in a catholyte medium obtained as a result of water electrolysis. The degree of hydrolysis of the hydrolysate from the skin of fresh-frozen herring is  $38.7 \pm 0.1$  %, from the skin of salted herring –  $52.2 \pm 0.2$  %. The hydrolysate from the skin of fresh-frozen herring has shown greater foaming capacity than the hydrolysate from the skin of salted herring,  $233 \pm 3$  and  $167 \pm 3\%$ , respectively. However, the salted herring skin hydrolysate has formed foam and fat emulsion that are more stable during storage, which makes it possible to recommend it for use in emulsion food products. Amino acids have been found in both hydrolysates: proline, glycine, alanine and glutamic acid. The collagen content in the salted and fresh-frozen herring skin hydrolysates is calculated to be 25.1  $\pm$  0.5 and 18.7  $\pm$  0.4 mg/ml, respectively, and it allows us to recommend the hydrolysates obtained by the proposed method as additives that increase the nutritional value of food and feed products.

Rudova, E. A. et al. 2025. The effect of salting herring on the physicochemical and functional properties of collagen hydrolysates obtained from its skin. *Vestnik of MSTU*, 28(3), pp. 348–359. (In Russ.) DOI: https://doi.org/10.21443/1560-9278-2025-28-3-348-359.

#### Введение

В условиях санкций обеспечение населения РФ продуктами питания собственного производства становится особенно актуальным. Несмотря на то что масштабное производство продуктов питания в крупных городах России было развито уже в XIX в. (Виноходов, 2025) в 90-х годах XX в. из-за развала СССР многие из них были утеряны, в том числе и рыбоперерабатывающие предприятия, поэтому модернизация и обеспечение безотходного цикла производства на них весьма насущны. На территории РФ у потребителей пользуются спросом пресервы из сельди соленой (Дементьева и др., 2015). При их производстве на рыбоперерабатывающих предприятиях образуются отходы, из которых около 10 % приходится на кожу (Салтанова и др., 2011; Левковская, 2021).

Одним из вариантов решения проблемы утилизации кожи сельди является ее переработка в белковый гидролизат (Байдалинова и др., 2018). Преимуществом данного решения является возможность дальнейшего использования гидролизата в пищевой промышленности или сельском хозяйстве для увеличения пищевой ценности продуктов питания и кормов (Цибизова, 2010; Бодрякова и др., 2022; Мезенова и др., 2015). Это становится возможным благодаря высокому содержанию белков в коже сельди, которое колеблется от 14,0 до 20,5 % (Петров и др., 2012). Большая часть белков кожи сельди приходится на коллаген (Красакова и др., 2018), богатый пролином, глицином, аланином, глутаминовой и аспарагиновой кислотами, а также содержащий ценные незаменимые аминокислоты: валин, лизин и лейцин (Антипова и др., 2019). Достоинством переработки кожи сельди гидролизом является переход биологически активных веществ в форму, которая легко усваивается организмом (Цибизова, 2010).

Существуют различные способы гидролиза коллагенсодержащего сырья: ферментативный (*Ярочкин и др., 2012*), щелочной (*Кременевская и др., 2023*), кислотный (*Тихонова и др., 2009*), экстракционный (*Петров и др., 2012*), электрохимический. Последний способ предполагает взаимодействие сырья с водными растворами электролитов (католитов), полученных в результате электролиза воды в условиях постоянного электрического поля (*Куприна, 2007*). Особенностями католитов является присутствие в них не только гидроксил ионов, но и восстановительного потенциала, влияющего особым образом на гидролиз тканей.

Электрохимический метод, в отличие от других, не предусматривает использование агрессивных химических реагентов, действует мягко и позволяет избежать потерь биологически активных веществ, в том числе аминокислот (*Кириллов*, 2016). Поэтому именно электрохимическому гидролизу и отдано предпочтение в данной работе.

Свойства получаемого белкового гидролизата зависят от различных факторов, в том числе от качества кожи. Поэтому актуальным вопросом является изучение влияния на свойства гидролизатов такого фактора, как посол сельди.

Между рыбой и рассолом осуществляется взаимный диффузионно-осмотический перенос влаги и соли ( $Димова\ u\ \partial p$ ., 2006). Также посол сопровождается сложными биохимическими превращениями, в ходе которых происходит изменение природной структуры белков, жиров и экстрактивных веществ, а также их расщепление (Цибизова, 2010; Альшевская  $u\ \partial p$ ., 2021).

Научной новизной работы является исследование физико-химических и функциональных характеристик гидролизатов, полученных из отхода производства — кожи сельди атлантической, с использованием католита.

Цель работы — сравнительное исследование свойств гидролизатов из кожи сельди свежемороженой и соленой, полученных с использованием католитов. Для достижения данной цели ставились задачи: изучить кинетику процесса получения католитов, наработать гидролизаты из кожи сельди свежемороженой и соленой, исследовать их физико-химические и функциональные свойства.

# Материалы и методы

Сельдь свежемороженая произведена компанией "Любо". Рыба была добыта на Фарерских островах в ноябре 2024 г. В 100 г продукта содержится  $17,96\pm0,05$  г белка и  $9,04\pm0,11$  г жира. Сельдь изготовлена по требованиям EAЭС, номер сертификата N RU Д-RU.PA01.B.02829/25 $^1$ .

Сельдь слабосоленая произведена компанией ООО "Лакифиш". Рыба выловлена в Атлантическом океане в сентябре 2024 г. В 100 г продукта содержится  $20,71\pm0,06$  г белка и  $14,22\pm0,13$  г жира. Продукт изготовлен по техническим условиям СТО  $34313236-007-2024^2$ .

Лабораторный электролизер состоит из сульфокатионнообменной мембраны, стального анода и катода из платинированного титана.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> URL: https://spb.dikoed.ru/upload/uf/af8/7pyqrx1rm706wxujkgcp2xgqz1lpfftr.pdf.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> URL: https://ikra.market/ryba-kopchyonaya-slaboy-soli/tproduct/392623010682-seld-nerazdelannaya-slaboi-soli.

Кожу сельди различных способов обработки – сельди атлантической свежемороженой и слабосоленой – получали путем обесшкуривания целой рыбы, далее кожу измельчали до размера частиц не более  $10^{-3}$  м.

Определение содержания хлорида натрия, влаги, белковых соединений и липидов в коже проводили по ГОСТ 7636-85<sup>3</sup>.

Католит для гидролиза кожи получали согласно последовательности действий:

- 1. Подготовлены  $1.0 \pm 0.1$  % растворы электролитов: NaCl и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
- 2. В электролизер введены электролиты из п.1: в катодную камеру раствор NaCl, в анодную Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Электролиз растворов проводили при постоянных значениях напряжения и силы тока. Напряжение поддерживали на уровне 14,0 ± 0,1 В. Для изучения кинетики электролиза определяли глубину протекания процессов, с заданной периодичностью осуществляли отбор проб из катодной камеры, измеряя их окислительновосстановительный и водородный потенциалы с использованием рН-метра-милливольтметра модели рH-150MИ. Электролиз завершали по достижении рH  $\geq$  12,0  $\pm$  0,2.

Гидролиз кожи сельди осуществляли по методике:

- 1. В емкость из термостойкого стекла помещали измельченную кожу и раствор католита в пропорции 1:5 (таким образом, гидромодуль получаемого гидролизата 1:5). На водяной бане суспензию нагревали до  $90 \pm 5$  °C. При этой температуре смесь выдерживали в течение  $60 \pm 5$  мин, затем охлаждали до комнатной температуры.
- 2. Для удаления нерастворившейся в католите фракции суспензию центрифугировали в течение 30-35 мин при скорости вращения ротора  $\geq 3\,000$  об/мин.
- 3. Затем при помощи хладагентов температуру осветленного раствора снижали до 1-2 °C. При такой температуре жир застывал, в то время как гидролизат сохранял жидкое состояние.
  - 4. Далее жировую фракцию отделяли от гидролизата декантацией.

После проведения гидролиза кожи сельди определяли массы полученных фракций.

Перед исследованием свойств гидролизатов их нейтрализовали 15 % HCl до pH 7,0  $\pm$  0,2.

Определение жироэмульгирующей способности проводили в соответствии с модифицированной методикой: равные объемы по 25,0 ± 0,5 мл нейтрализованного гидролизата и дезодорированного подсолнечного масла смешивали в блендере в течение 5 мин для получения однородной эмульсии. В мерном цилиндре в течение суток при температуре 20-25 °C отстаивали полученную смесь. После отстаивания измеряли два показателя: объем масла, которое образовало эмульсию, и объем масла, которое не вошло в состав эмульсии. Жироэмульгирующую способность, выраженную в процентах, рассчитывали как отношение объема эмульгированного масла к общему объему использованного масла<sup>4</sup>.

Для определения пенообразующей способности использовали модифицированную методику: брали  $25.0 \pm 0.5$  мл нейтрализованного гидролизата и взбивали его в блендере в течение 120-130 с. После этого измеряли, во сколько раз увеличился объем после взбивания по сравнению с изначальным объемом<sup>5</sup>.

Для оценки устойчивости пены вычисляли отношение объема пены через 30-35 мин после взбивания к объему пены сразу после взбивания.

Содержание аминокислот, входящих в состав белковых гидролизатов, исследовалось методами бумажной хроматографии в соответствии с методическими указаниями "Определение белков и аминокислот в микробной биомассе"6.

Массовая доля пролина оценивалась с помощью методики определения количества аминокислот хроматографическим методом, изложенным в методических указаниях "Определение белков и аминокислот в микробной биомассе"7.

Определение содержания аминного азота в коже свежемороженой и соленой сельди осуществляли методом формольного титрования водных вытяжек из нее в соответствии с методикой пособия "Методы исследования рыбы и рыбных продуктов"8.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> ГОСТ 7636-85. Межгосударственный стандарт. Рыба, морские млекопитающие, морские беспозвоночные и продукты их переработки. Методы анализа. URL: https://internet-law.ru/gosts/gost/12596/.

Нестеренко А. А., Кенийз Н. В. Технологическая химия и физика мяса и мясных продуктов. Лабораторный практикум. Краснодар: КубГАУ, 2020. 161 с.

Луценко Н. Г. Практикум по технологии косметических средств. Биологически активные вещества в косметике. М.: Школа косметических химиков, 2004. 160 с.

 $<sup>^{5}</sup>$  Шмелева В. Г. Определение белков и аминокислот в микробной биомассе: метод, указания к лабораторным работам // Санкт-Петербург, 2006. 15 с. <sup>7</sup> Там же.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> Волченко В. И., Николаенко О. А., Шокина Ю. В. Методы исследования рыбы и рыбных продуктов : учеб. пособие для вузов. СПб. : Лань, 2024. 148 с.

Массовую долю аминного азота в процентах  $N_{ao}$  для кожи сельди вычисляли по формуле (1)

$$N_{ao} = \frac{V_1 \times K \times 0,0014 \times V_2 \times V_4 \times 100}{m \times V_3 \times V_5},$$
(1)

где  $V_1$  — объем раствора гидроксида натрия с концентрацией 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, израсходованный на титрование исследуемого образца, см<sup>3</sup>;  $V_2$  — объем водной вытяжки в мерной колбе, см<sup>3</sup>;  $V_3$  — объем водной вытяжки, взятый для осаждения белков, см<sup>3</sup>;  $V_4$  — объем водной вытяжки, взятый для осаждения белков с учетом объема трихлоруксусной кислоты, см<sup>3</sup>;  $V_5$  — объем фильтрата, взятого на титрование, см<sup>3</sup>; K — коэффициент пересчета на точный раствор гидроксида натрия с концентрацией 0,1 моль/дм<sup>3</sup>; M — навеска исследуемого образца, г.

Определение содержания аминного азота в гидролизатах осуществлялось методом формольного титрования $^9$ .

Массовую долю аминного азота в процентах  $N_a$  для гидролизатов вычисляли по формуле (2)

$$N_{a} = \frac{(V - V_{1}) \times K \times 0,28 \times 100}{m \times 1000},$$
(2)

где V – объем раствора гидроксида натрия с концентрацией 0,02 моль/дм $^3$ , израсходованный на титрование исследуемого образца, см $^3$ ;  $V_1$  – объем раствора гидроксида натрия с концентрацией 0,02 моль/дм $^3$ , израсходованный на титрование контрольного образца, см $^3$ ; K – коэффициент пересчета на точный раствор гидроксида натрия с концентрацией 0,02 моль/дм $^3$ ; 0,28 – количество аминного азота, соответствующее 1 см $^3$  раствора гидроксида натрия с концентрацией 0,02 моль/дм $^3$ ;  $1\,000$  – коэффициент пересчета мг в г; m – навеска жидкого исследуемого образца, г.

Для определения степени гидролиза использовали формулу (3)

$$NA = \frac{N_a \cdot L - N_{ao}}{N_o - N_{ao}} \times 100,$$
(3)

где NA — степень гидролиза, %;  $N_o$  — величина общего азота в сырье;  $N_a$  — величина аминного азота в гидролизате;  $N_{ao}$  — величина аминного азота в сырье до гидролиза; L — коэффициент, характеризующий разбавление исходного сырья.

### Результаты и обсуждение

В табл. 1 представлены результаты исследований влияния посола на состав кожи сельди атлантической.

Таблица 1. Состав кожи атлантической сельди соленой и свежемороженой Table 1. The composition of skin of Atlantic herring salted and freshly frozen

Анализируемое вещество	Содержание анализируемого вещества, %		
	Кожа сельди соленой	Кожа сельди свежемороженой	
Хлорид натрия	$3.8 \pm 0.2$	$0.6 \pm 0.1$	
Водная фракция	$49,4 \pm 0,3$	$52,5 \pm 0,3$	
Жировая фракция	$24,1 \pm 0,2$	$26.0 \pm 0.4$	
Белковые вещества	$16,3 \pm 0,1$	$18,2 \pm 0,2$	
Аминный азот	$0,16 \pm 0,01$	$0.12 \pm 0.01$	

Из данных табл. 1 следует, что в результате посола уменьшилось содержание влаги, жира и белковых веществ в коже, что может быть обусловлено, с одной стороны, диффузией хлорида натрия в мышечную ткань, а, с другой стороны, потерей влаги (*Левковская*, 2021).

Гидролиз кожи проводился в среде католита. Кинетические зависимости значений рН и Еh католита от времени проведения электролиза представлены на рис. 1 и 2. Из данных кинетических кривых следует, что требуемые значения рН  $12.1 \pm 0.2$  и Eh  $755 \pm 10$  мВ были достигнуты за 15 мин электролиза. В работе (Кириллов, 2016) установлено, что наиболее эффективно гидролиз коллагенсодержащего сырья реализуется при указанных физико-химических характеристиках католита.

По предложенной методике из кожи сельди свежемороженой и кожи сельди соленой были получены два гидролизата по  $300,0\pm0,5$  мл каждый. Гидролизаты — суспензии с небольшим количеством примесей — разделены на составляющие: жир, нерастворимый остаток и гидролизат. Выходы фракций представлены в табл. 2.

 $<sup>^9</sup>$  Волченко В. И., Николаенко О. А., Шокина Ю. В. Методы исследования рыбы и рыбных продуктов : учеб. пособие для вузов. СПб. : Лань, 2024. 148 с.

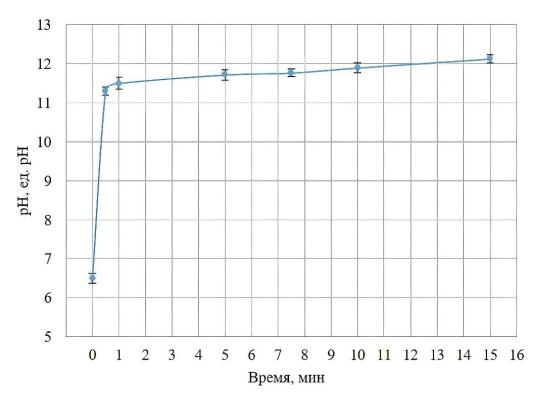
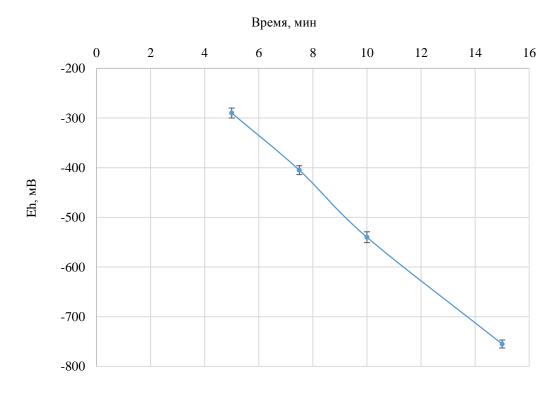


Рис. 1. Зависимость водородного потенциала католита от времени электролиза Fig. 1. Dependence of the hydrogen potential of the catholyte on the electrolysis time



Puc. 2. Зависимость окислительно-восстановительного потенциала католита от времени электролиза Fig. 2. Dependence of the redox potential of the electrolyte on the electrolysis time

Таблица 2. Выходы фракций нутриентов кожи после гидролиза Table 2. Yields of skin nutrient fractions after hydrolysis

	Содержание фракции, %		
Фракция	Образец гидролизата кожи	Образец гидролизата кожи сельди	
	сельди свежемороженой	соленой	
Гидролизат	$86,9 \pm 2,0$	$88,1 \pm 2,2$	
Жир	$11,1 \pm 0,2$	$7,4 \pm 0,1$	
Нерастворимый остаток	$1,6 \pm 0,3$	$1,2 \pm 0,1$	

Из данных табл. 2 следует, что посол приводит к снижению содержания жировой фракции в гидролизатах. Результаты исследования функциональных свойств (жироэмульгирующей и пенообразующей способности) полученных гидролизатов представлены в табл. 3.

Таблица 3. Функциональные свойства гидролизатов из кожи сельди разных способов обработки Table 3. Functional properties of hydrolysates of herring skin obtained by different processing methods

Стита на катарата	Функциональные свойства гидролизата			
Сырье, из которого получен гидролизат	Жироэмульгирующая способность, %	Пенообразующая способность, %	Устойчивость пены, %	
Кожа сельди	$100 \pm 1$	$233 \pm 3$	86 ± 1	
свежемороженой				
Кожа сельди	99 ± 1	$167 \pm 3$	95 ± 2	
соленой				

Жироэмульгирующие способности гидролизатов, полученных из кожи сельди свежемороженой и соленой, существенно не отличаются друг от друга (табл. 3), так же и не отличается внешний вид эмульсий (рис. 3). Для определения стабильности эмульсий их отстаивали при температуре 20–25 °C в течение семи дней. Было обнаружено, что образец с гидролизатом из кожи сельди соленой сохранял более однородную структуру (рис. 4).



Рис. 3. Эмульсии гидролизатов с растительным маслом: a – из свежемороженой кожи,  $\delta$  – из соленой кожи Fig. 3. Emulsions of hydrolysates with vegetable oil: a – from freshly frozen skin,  $\delta$  – from salted skin

Из представленных данных можно сделать вывод, что гидролизат из кожи сельди свежемороженой обладает более высокой способностью к пенообразованию, однако пены и эмульсии, полученные с использованием гидролизата из кожи сельди соленой, оказываются более устойчивыми и стабильными.



Рис. 4. Эмульсии после отстаивания в течение 7 дней: a — свежемороженая кожа,  $\delta$  — соленая кожа Fig. 4. Emulsions after settling for 7 days: a — freshly frozen skin,  $\delta$  — salted skin

Для оценки аминокислотного состава белковых гидролизатов из кожи сельди свежемороженой и соленой осуществлена их хроматография на бумаге. Было проведено 2 хроматографических анализа.

В результате рассчитаны факторы разделения (Rf) аминокислот-свидетелей и аминокислот белковых гидролизатов — табл. 4 и 5.

Таблица 4. Факторы разделения аминокислот белковых гидролизатов из кожи сельди, определенные по хроматограммам на бумажных дисках

Table 4. Amino acid separation factors of protein hydrolysates from herring skin determined by chromatograms on paper discs

	Значение фактора разделения Rf		
Анализируемая аминокислота	Хроматограмма с исследуемым	Хроматограмма с исследуемым	
	раствором – гидролизатом	раствором – гидролизатом	
	из кожи сельди свежемороженой	из кожи сельди соленой	
Аминокислота-свидетель глицин	0,63	0,53	
Аминокислота-свидетель аланин	0,80	0,77	
Исследуемый раствор, первая	0,56	0,57	
аминокислота	0,30		
Исследуемый раствор, вторая	0,73	0,84	
аминокислота	0,73	0,04	

Таблица 5. Факторы разделения аминокислот белковых гидролизатов из кожи сельди, определенные по хроматограмме на бумаге

Table 5. Amino acid separation factors of protein hydrolysates from herring skin determined by chromatogram on paper

Значение фактора разделения Rf					
Аминокислоты-свидетели		Аминокислоты исследуемого		Аминокислоты исследуемого	
		гидролизата из кожи сельди		гидролизата из кожи сельди	
		свежемороженой		соленой	й
Лизин	0,22	Первая	0,18	Первая	0,18
лизип	0,22	аминокислота	0,16	аминокислота	0,10

Аспарагиновая кислота	0,32	Вторая аминокислота	0,28	Вторая аминокислота	0,28
Глутаминовая		Третья		Третья	
кислота	0,39	аминокислота	0,39	аминокислота	0,40
Пролин	0,46	Четвертая аминокислота	0,46	Четвертая аминокислота	0,49

Из данных табл. 4 и 5 следует, что в гидролизатах из кожи соленой и свежемороженой сельди присутствуют ценные аминокислоты: глицин, аланин, пролин и глутаминовая кислота. Учитывая, что пролин является специфической аминокислотой для коллагена (Антипова и др., 2015; Болгова, 2015), с целью определения содержания коллагена в исследуемых гидролизатах проведено количественное определение пролина с помощью бумажной хроматографии. Для этого построен калибровочный график при различных концентрациях пролина, приведенный на рис. 5.

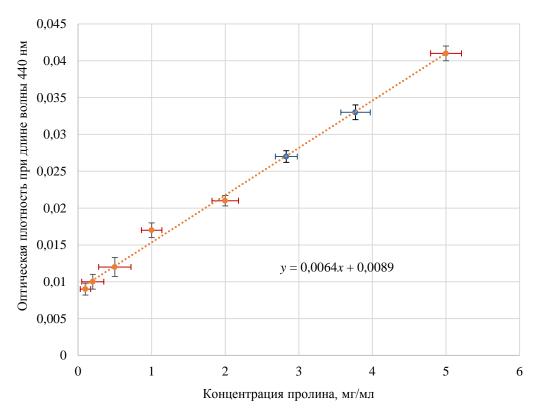


Рис. 5. Калибровочный график зависимости оптической плотности от различных концентраций пролина. Оранжевые точки – калибровочный график. Синие точки – исследуемый гидролизат Fig. 5. Calibration graph of optical density dependence on different concentrations of proline. The orange dots are a calibration graph. The blue dots are the hydrolysate under study

По калибровачному графику было определено, что в гидролизате из кожи сельди свежемороженой содержится  $3,77\pm0,20$  мг/мл пролина, а в гидролизате из кожи сельди соленой  $-2,83\pm0,15$  мг/мл пролина. Так как коллаген по литературным данным содержит около 15 % пролина в своем составе (*Krane, 2008*), установлено, что содержание коллагена в гидролизате из кожи свежемороженой сельди составило  $25,1\pm0,5$  мг/мл, а в гидролизате из кожи соленой сельди  $-18,7\pm0,4$  мг/мл.

Для оценки степени гидролиза были определены массовые доли аминного азота в исследуемых гидролизатах (табл. 6).

Таблица 6. Массовая доля аминного азота в исходном сырье и в коллагеновых гидролизатах Table 6. Mass fraction of amino nitrogen in the raw material and in collagen hydrolysates

A	Массовая доля аминного азота, %		
Анализируемое сырье	Сельдь свежемороженая	Сельдь соленая	
Кожа	$0,12 \pm 0,01$	$0,16 \pm 0,01$	
Гидролизат	$0,20 \pm 0,01$	$0,24 \pm 0,01$	

Из данных табл. 6 следует, что в результате гидролиза с использованием католита содержание аминного азота в образцах (с учетом разбавления исходного сырья в 6 раз) увеличилось в 9–10 раз. Степень гидролиза, рассчитанная по формуле 3, составила для гидролизата из кожи сельди свежемороженой  $38,7\pm0,1\,\%$ , для гидролизата из кожи сельди соленой  $-52,2\pm0,2\,\%$ . При этом степень растворения коллагена близка к 99 % (табл. 2).

#### Заключение

В рамках исследования проанализирован состав кожи сельди соленой и свежемороженой. Установлено, что в результате посола в коже увеличилось содержание хлорида натрия в 6 раз и составило 3,8 %, при этом содержание водной, жировой фракций и белковых веществ снизилось на 3,1; 1,9 и 2,1 % соответственно, что обусловлено диффузией последних в тузлук.

Изучена кинетика изменения pH и Eh католита в процессе его наработки, показано, что требуемые значения pH  $12,1\pm0,2$  и Eh  $755\pm10$  мB были достигнуты за 15 мин электролиза.

Установлено, что гидролизат из кожи сельди свежемороженой имел большую пенообразующую способность, чем гидролизат из кожи сельди соленой,  $233 \pm 3$  и  $167 \pm 3$  % соответственно. Однако гидролизат из кожи сельди соленой образовывал более стабильные пену и эмульсию, устойчивость пены гидролизата из кожи сельди свежемороженой составила  $86 \pm 1$  %, гидролизата из кожи сельди соленой  $-95 \pm 1$  %. Большая устойчивость пены и жировой эмульсии, полученных с использованием гидролизата из кожи сельди соленой, вероятно, обусловлена влиянием соли на стабильность систем. Таким образом, гидролизат из кожи сельди соленой можно рекомендовать для использования в производстве эмульсионных продуктов.

В обоих гидролизатах при помощи метода хроматографии на бумаге были обнаружены такие аминокислоты, как пролин, глицин, аланин и глутаминовая кислота. По содержанию пролина в гидролизатах из кожи сельди соленой  $(2,83\pm0,15\ \text{мг/мл})$  и свежемороженой  $(3,77\pm0,20\ \text{мг/мл})$  рассчитано содержание коллагена в гидролизатах  $-25,1\pm0,5$  и  $18,7\pm0,4$  мг/мл соответственно, что свидетельствует о наличии пищевой ценности полученных гидролизатов.

Методом формольного титрования были определены массовые доли аминного азота в исходном сырье и полученных гидролизатах, выявлено, что в результате гидролиза с использованием католита содержание аминного азота в образцах увеличилось в 9-10 раз. Степень гидролиза в гидролизате из кожи сельди свежемороженой составила  $38.7 \pm 0.1$  %, в гидролизате из кожи сельди соленой  $-52.2 \pm 0.2$  %, что, вероятно, обусловлено ферментативным гидролизом, происходящим при посоле под действием катепсинов рыбы ( $Axmedosa\ u\ dp.,\ 2016$ ).

Таким образом, установлено, что изменения в составе кожи сельди после посола привели к снижению пенообразующей способности гидролизатов из кожи, однако обеспечили повышение устойчивости пен и эмульсий, а также привели к снижению общего содержания белков в гидролизатах и повышению их степени гидролиза.

Коллагеновые гидролизаты из вторичных сырьевых ресурсов, содержащие большое количество пептидов и аминокислот, перспективны для использования в различных сферах пищевой промышленности и сельском хозяйстве. Однако для конкретной области применения необходимо учитывать фактор влияния способа обработки исходного сырья на свойства конечного продукта.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

# Библиографический список

Альшевская М. Н., Анистратова О. В. Обоснование способа посола сельди атлантической в условиях малых производств // Вестник Камчатского государственного технического университета. 2021. № 55. С. 6–16. DOI: https://doi.org/10.17217/2079-0333-2021-55-6-16. EDN: PTIQRK.

Антипова Л. В., Сторублевцев С. А., Антипов С. Коллагены: источники, свойства, применение. СПб : ГИОРД, 2019. 402 с. EDN: HMDFAN.

Антипова Л. В., Сторублевцев С. А., Болгова С. Б. Создание коллагеновых продуктов из рыбного сырья // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2015. № 1(63). С. 130–133. EDN: TTUFGP.

Ахмедова Т. П., Петрова Л. А. Формирование потребительских свойств малосоленой сельди // Образование и наука без границ: фундаментальные и прикладные исследования. 2016. № 2. С. 56–60. EDN: WMEBRD.

Байдалинова Л. С., Ляпустина Е. Е. Выделение натуральных структурообразователей белковой природы из коллагенсодержащего вторичного рыбного сырья // Известия КГТУ. 2018. № 51. С. 30–46. EDN: YLWODB.

- Бодрякова Н. П., Есепенок К. В., Двинских Н. А. Экологические аспекты утилизации отходов рыбной промышленности // Актуальные вопросы зоологии, экологии и охраны природы : материалы национальной науч.-практ. конф., посвященной 90-летию организации кафедры зоологии, экологии и охраны природы им. А. Г. Банникова МГАВМИБ-МВА им. К. И. Скрябина, Москва, 6 декабря 2021 г. М., 2022. С. 29–35. EDN: CLEABX.
- Болгова С. Б. Рыбные коллагены: получение, свойства и применение: дис. ... канд. тех. наук. Воронеж, 2015. 159 с.
- Виноходов Д. О. Технологический институт и становление биотехнологии в России // Российский биотехнологический журнал. 2025. № 1. DOI: https://doi.org/10.36807/3034-6738-2025-01-03-06.
- Дементьева Н. В., Ильиных А. С. Аналитические исследования современных технологий производства рыбных пресервов // Научные труды Дальрыбвтуза. 2015. Т. 35. С. 125–130. EDN: UICPXV.
- Димова В. В., Ершов А. М., Гроховский В. А., Ершов М. А. Теоретические основы процесса посола рыбы и расчет продолжительности просаливания // Вестник МГТУ. 2006. Т. 9, № 5. С. 858–866. EDN: ICJWQR.
- Донскова Л. А., Брашко И. С. Разработка технологии коллагенсодержащей пищевой добавки для применения в мясных системах // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Сер. Пищевые и биотехнологии. 2024. Т. 12, № 4. С. 13–21. DOI: https://doi.org/10.14529/food240402. EDN: XCLTYY.
- Зарубин Н. Ю. Разработка технологии продукта с использованием композиции на основе коллагенового гидролизата из кожи рыб и растительных компонентов: дис. ... канд. тех. наук. М., 2018. 193 с.
- Кириллов А. И. Технология безотходной переработки коллагенсодержащих отходов от разделки гидробионтов : дис. ... канд. тех. наук. СПб., 2016. 109 с.
- Красакова Т. В., Рулева Т. Н. Разработка научно-практической основы технологической переработки субпродуктов рыб Балтийского бассейна. Часть 1. Групповая классификация, особенности технохимического состава и ключевые показатели пищевой ценности субпродуктов // Труды АтлантНИРО. 2018. Т. 2, № 2. С. 151–174.
- Кременевская М. И., Варик В. С., Соснина О. А., Кудинов Р. Е. Методика сохранения биологически активных веществ при обработке многокомпонентного побочного рыбного сырья // Научный журнал НИУ ИТМО. Сер. Процессы и аппараты пищевых производств. 2023. № 2(56). С. 50–60. DOI: https://doi.org/10.17586/2310-1164-2023-16-2-50-60. EDN: XBZWOR.
- Куприна Е. Э. Научные основы технологии переработки белок- и хитинсодержащего сырья электрохимическим способом: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. СПб., 2007. 40 с.
- Левковская Е. В. Влияние посола на свойства мяса при производстве деликатесных продуктов // Наука и образование в наши дни: фундаментальные и прикладные исследования: материалы XLIII Всерос. науч.-практ. конф., г. Ростов-на-Дону, 23 декабря 2021 г. : в 2-х ч. Ч. 1. Ростов-на-Дону, 2021. С. 386–387. EDN: UMOSCU.
- Мезенова О. Я., Байдалинова Л. С., Землякова Е. С. [и др.]. Вторичное рыбное сырье: состав, свойства, биотехнологии переработки. Калининград: КГТУ, 2015. 317 с.
- Петрова И. Б., Клименко А. И. Комплексная переработка отходов рыбоперерабатывающих производств: обзор // Молодой ученый. 2012. № 9(44). С. 61–63. EDN: PFVSJB. URL: https://moluch.ru/archive/44/5355/.
- Салтанова Н. С., Попова О. О. Использование коллагенсодержащих отходов сельди для приготовления соусов и заливок // Вестник Камчатского государственного технического университета. 2011. № 15. С. 62–65. EDN: NEFROB.
- Тихонова Ю. В., Кривоносова Л. Г., Ломакин С. П., Филатова Э. С. [и др.]. Свойства продуктов гидролиза коллагена // Башкирский химический журнал. 2009. Т. 16, № 1. С. 13–15. EDN: KTWCHJ.
- Цибизова М. Е. Маломерное рыбное сырье и отходы от разделки промысловых рыб потенциальное сырье для получения функционально значимых компонентов пищи // Вестник Астраханского государственного технического университета. Сер. Рыбное хозяйство. 2010. № 2. С. 130–137. EDN: MVOOML.
- Ярочкин А. П., Помоз А. С. Исследование основных процессов производства ферментированных кормовых продуктов из отходов рыбопереработки // Известия ТИНРО. 2012. Т. 168. С. 288–300. EDN: OZKOAL.
- Krane S. M. The importance of proline residues in the structure, stability and susceptibility to proteolytic degradation of collagens // Amino acids. 2008. Vol. 35, Iss. 4. P. 703–710. DOI: https://doi.org/10.1007/ s00726-008-0073-2.

#### References

- Alshevskaya, M. N., Anistratova, O. V. 2021. Justification of the method for salting Atlantic herring in small-scale production conditions. *Bulletin of Kamchatka State Technical University*, 55, pp. 6–16. DOI: https://doi.org/10.17217/2079-0333-2021-55-6-16. EDN: PTIORK. (In Russ.)
- Antipova, L. V., Storublevtsev, S. A., Antipov, S. 2019. Collagens: Sources, properties, application. St. Petersburg. EDN: HMDFAN. (In Russ.)

- Antipova, L. V., Storublevtsev, S. A., Bolgova, S. B. 2015. Creation of collagen products from fish raw materials. *Proceedings of the Voronezh State University of Engineering Technologies*, 1(63), pp. 130–133. EDN: TTUFGP. (In Russ.)
- Akhmedova, T. P., Petrova, L. A. 2016. Formation of consumer properties of lightly salted herring. *Education and Science without Borders: Fundamental and Applied Research*, 2, pp. 56–60. EDN: WMEBRD. (In Russ.)
- Baidalinova, L. S., Lyapustina, E. E. 2018. Isolation of natural structure-forming agents of protein nature from collagen-containing secondary fish raw materials. *KSTU NEWS*, 51, pp. 30–46. EDN: YLWODB. (In Russ.)
- Bodryakova, N. P., Esepenok, K. V., Dvinskikh, N. A. 2022. Environmental aspects of fish industry waste utilization. Proceedings of national conf. *Current Issues in Zoology, Ecology, and Nature Conservation*, Moscow, 6 December, 2021. Moscow, pp. 29–35. EDN: CLEABX. (In Russ.)
- Bolgova, S. B. 2015. Fish collagens: Production, properties, and application. Ph.D. Thesis. Voronezh. (In Russ.) Vinokhodov, D. O. 2025. Technological Institute and the formation of biotechnology in Russia. *Russian Journal of Biotechnology*, 1. DOI: https://doi.org/10.36807/3034-6738-2025-01-03-06. (In Russ.)
- Dementyeva, N. V., Ilyinykh, A. S. 2015. Analytical research on modern technologies for the production of fish preserves. *Scientific Journal of the Far East State Technical Fisheries University*, 35, pp. 125–130. EDN: UICPXV. (In Russ.)
- Dimova, V. V., Ershov, A. M., Grokhovsky, V. A., Ershov, M. A. 2006. Theoretical foundations of the fish salting process and calculation of salting duration. *Vestnik MGTU*, 9(5), pp. 858–866. EDN: ICJWQR. (In Russ.)
- Donskova, L. A., Brashko, I. S. 2024. Development of technology for a collagen-containing food additive for use in meat systems. *Bulletin of the South Ural State University*. *Series Food and Biotechnology*, 12(4), pp. 13–21. DOI: https://doi.org/10.14529/food240402. EDN: XCLTYY. (In Russ.)
- Zarubin, N. Y. 2018. Development of a technology for a product using a composition based on collagen hydrolyzate from fish skin and plant components. Ph.D. Thesis. Moscow. (In Russ.)
- Kirillov, A. I. 2016. Technology for waste-free processing of collagen-containing waste from the cutting of hydrobionts: Hydrolyzate from fish skin and plant components. Ph.D. Thesis. Saint Petersburg. (In Russ.)
- Krasakova, T. V., Ruleva, T. N. 2018. Development of a scientific and practical basis for the technological processing of fish by-products from the Baltic basin. Part 1. Group classification, peculiarities of the technochemical composition, and key indicators of nutritional value of by-products. *Proceedings of the Atlantic Research Institute of Fisheries and Oceanography*, 2(2), pp. 151–174. (In Russ.)
- Kremenevskaya, M. I., Varik, V. S., Sosnina, O. A., Kudinov, R. E. 2023. Method for preserving biologically active substances during processing of multicomponent by-product fish raw materials. *Processes and Food Production Equipment*, 2(56), pp. 50–60. DOI: https://doi.org/10.17586/2310-1164-2023-16-2-50-60. EDN: XBZWOR. (In Russ.)
- Kuprina, E. E. 2007. Scientific foundations of the technology for processing protein- and chitin-containing raw materials by electrochemical method. Abstract of Dr Sci. (Engineering) dissertation. St. Petersburg. (In Russ.)
- Levkovskaya, E. V. 2021. Influence of salting on the properties of meat in the production of delicacy products. Proceedings of scien.-pract. conf. *Science and Education in Our Days: Fundamental and Applied Research*, Rostov-on-Don, 23 December, 2021. In 2 parts. Part 1. Rostov-on-Don, pp. 386–387. EDN: UMOSCU. (In Russ.)
- Mezenova, O. Y., Baidalinova, L. S., Zemlyakova, E. S. et al. 2015. Secondary fish raw materials: Composition, properties, biotechnologies of processing. Kaliningrad. (In Russ.)
- Petrov, I. B., Klimenko, A. I. 2012. Comprehensive processing of waste from fish processing enterprises. *Young Scientist*, 9(44), pp. 61–63. EDN: PFVSJB. URL: https://moluch.ru/archive/44/5355/. (In Russ.)
- Saltanova, N. S., Popova, O. O. 2011. Use of collagen-containing herring waste for the preparation of sauces and dressings. *Bulletin of Kamchatka State Technical University*, 15, pp. 62–65. EDN: NEFROB. (In Russ.)
- Tikhonova, Y. V., Krivonosova, L. G., Lomakin, S. P., Filatova, E. S. et al. 2009. Properties of collagen hydrolysis products. *Bashkir Chemical Journal*, 16(1), pp. 13–15. EDN: KTWCHJ. (In Russ.)
- Tsibizova, M. E. 2010. Small-scale fish raw materials and waste from cutting commercial fish as potential raw materials for obtaining functionally significant food components. *Vestnik of Astrakhan State Technical University. Series: Fishing Industry*, 2, pp. 130–137. EDN: MVOOML. (In Russ.)
- Yarochkin, A. P., Pomoz, A. S. 2012. Study of the main processes in the production of fermented feed products from fish processing waste. *Izvestiya TINRO*, 168, pp. 288–300. EDN: OZKOAL. (In Russ.)
- Krane, S. M. 2008. The importance of proline residues in the structure, stability and susceptibility to proteolytic degradation of collagens. *Amino Acids*, 35(4), pp. 703–710. DOI: https://doi.org/10.1007/s00726-008-0073-2.

# Сведения об авторах

**Рудова Екатерина Александровна** — Московский пр., 24-26/49, литера А, г. Санкт-Петербург, Россия, 190013; Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), студент; e-mail: czvetova123@mail.ru, ORCID: https://orcid.org/0009-0009-0665-8405

**Ekaterina A. Rudova** – 24-26/49, Letter A, Moskovsky Ave., Saint Petersburg, Russia, 190013; Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Student; e-mail: czvetova123@mail.ru, ORCID: https://orcid.org/0009-0009-0665-8405

**Куприна** Елена Эдуардовна – Московский пр., 24-26/49, литера А, г. Санкт-Петербург, Россия, 190013; Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), д-р техн. наук, профессор; e-mail: elkuprina@yandex.ru, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6002-0623

**Elena E. Kuprina** – 24-26/49, Letter A, Moskovsky Ave., Saint Petersburg, Russia, 190013; Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Dr Sci. (Engineering), Professor; e-mail: elkuprina@yandex.ru, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6002-0623

**Боброва Кристина Витальевна** — Московский пр., 24-26/49, литера А, г. Санкт-Петербург, Россия, 190013; Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), студент; e-mail: kristinabobrova2001@mail.ru

**Kristina V. Bobrova** – 24-26/49, Letter A, Moskovsky Ave., Saint Petersburg, Russia, 190013; Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Student; e-mail: kristinabobrova2001@mail.ru