МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МУРМАНСКИЙ АРКТИЧЕСКИЙ НИВЕРСИТЕТ»
(ФГАОУ ВО «МАУ»)

УДК 604.2:547.458.001.891
Коды ГРНТИ 31.25.15, 31.23.27, 65.09.03

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной и инновационной деятельности
_____ Г.Г. Гогоберидзе
«29» ноября 2023 г.

ОТЧЕТ
О ВЫПОЛНЕНИИ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЫ

«РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИСАХАРИДОВ И БЕЛКОВ ИЗ МОРСКИХ ГИДРОБИОНТОВ ДЛЯ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРИ СОЗДАНИИ ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ»

Руководитель НИР,
докт. хим. наук, профессор _____ С.Р. Деркач

Мурманск 2023

Руководитель темы,

Профессор, докт. хим. наук главный научный сотрудник	подпись, дата	С.Р. Деркач (Введение, Заключение, Разделы 1–8)

Исполнители:

Профессор, докт. техн. наук	подпись, дата	В.А. Гроховский В.А. (Раздел 1)
Доцент, канд. техн. наук	подпись, дата	С.Ю. Дубровин С.Ю. (Раздел 2)
Канд. техн. наук	подпись, дата	Ю. А. Кучина (Раздел 3, 4, 7)
Канд. хим. наук	подпись, дата	Д.С. Колотова (Раздел 4, 6)
Доцент, канд. техн. наук	подпись, дата	Н.Г. Воронько (Раздел 5, 6)
Мл. научн. сотр.	подпись, дата	Е.В. Боровинская (Раздел 6, 7)
Нормоконтролер	подпись, дата	К.В. Коллерт

Реферат

Отчет 99 с., 22 рис., 26 табл., 45 источн.

КОЛЛАГЕН, ЖЕЛАТИН, ПОЛИСАХАРИДЫ, ХИТИН, ХИТОЗАН, СТЕПЕНЬ ДЕАЦЕТИЛИРОВАНИЯ, АЛЬГИНАТ, КАРРАГИНАН, ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ, РЕОЛОГИЯ, ОТХОДЫ РЫБОПЕРЕРАБОТКИ, ТЕХНОЛОГИИ МОРСКИХ ГИДРОБИОНТОВ, ОПЫТНАЯ ПАРТИЯ.

Объектом исследования являются отходы рыбопереработки – кожа атлантической трески, рыбный коллаген, рыбный желатин; растительные морские гидробионты – водоросли, полисахариды хитин, хитозан, альгинат натрия. Предметом исследования является изучение условий получения и физико-химических свойств хитина и хитозана, выделенного из панциря камчатского краба *(Paralithodes camtschaticus)* и из панцирей северной креветки (*Pandalus borealis*). Основной целью научно-исследовательской работы являлось определение необходимых технологических условий для выделения рыбного желатина из отходов рыбопереработки и для выделения полисахаридов – хитозана и альгината натрия из животных и растительных морских гидробионтов. Проведен мониторинг сырьевой базы для производств рыбных белков из отходов рыбопереработки и патентный обзор по пищевым технологиям переработки гидробионтов Арктического региона. В рамках НИР разработаны технологические схемы получения рыбного желатина и полисахаридов. Получены опытные партии рыбного белка и углеводов. Исследованы физико-химические свойства полученных полисахаридов. Исследованы физико-химические свойства рыбного желатина в сравнении с желатином животного происхождения. Рыбный желатин и комплексообразующие полисахариды морского происхождения – хитозан и альгинат натрия могут быть использованы в пищевых технологиях при разработке новых продуктов питания, в том числе функционального назначения.

Оглавление

Введение…… 5

1. Литературный обзор. Патентный обзор. Пищевые технологии переработки гидробионтов Арктического региона 6
2. Мониторинг сырьевой базы для производства рыбных белков (рыбного коллагена) из отходов рыбопереработки..... 61
3. Разработка технологии получения рыбного коллагена из отходов рыбопереработки. Определение необходимых технологических режимов для высокого выхода продукта 64
4. Изготовление опытных партий рыбного коллагена и проведение комплексных физико-биохимических исследований с целью повышения эффективности и оптимизации технологических операций..... 68
5. Состав и реологические свойства рыбного коллагена. Сравнение с коллагеном животного происхождения 73
6. Разработка технологии получения углеводных биополимеров: хитозана из отходов переработки крабов Северных морей и альгината натрия из растительных морских гидробионтов..... 78
7. Изготовление опытных партий полисахаридов: хитозана и альгината натрия. Оптимизации технологических операций..... 87
8. Подготовка материалов для публикаций по результатам выполненных исследований..... 90

Заключение…..... 90

Список использованных источников..... 91

Приложение. Протоколы испытаний кожи трески 94

Введение

Проблемы создания функциональных ингредиентов и продуктов питания, характеризующихся повышенной пищевой и биологической ценностью, определяются огромным и в определенной степени важнейшим значением этих типов продуктов для здорового и профилактического питания [1]. В связи с этим трудно переоценить научную и прикладную значимость исследований, направленных на разработку новых пищевых технологий.

В ряду многообразия таких продуктов особое место занимают продукты питания, полученные их морских биоресурсов – рыбного сырья. Химический состав морской рыбы, определяющий ее пищевую ценность и вкусовые свойства, характеризуется, прежде всего, содержанием белка, жира, углеводов, микроэлементов и витаминов [2]. В рыбе есть все незаменимые аминокислоты, что и обусловливает ее высокую востребованность как полноценного белкового продукта питания.

На сегодня объем вылова в России составляет в абсолютном выражении 4,2 млн. тонн рыбы (по данным Федерального Агентства по Рыболовству). В настоящее время на рыбоперерабатывающих предприятиях вырос объем производства филированной рыбной продукции. Такое производство сопровождается получением большого количество отходов (кожа, кости, головы, хвосты, плавники), которые являются перспективным коллагеносодержащим сырьем. Такие биоресурсы, безусловно, являются недоиспользованными источниками белков (рыбного коллагена, рыбного желатина) [3] и могут применяться для получения рыбного коллагена и рыбного желатина для дальнейшего использования в качестве функциональных ингредиентов и компонентов продуктов питания.

Другим перспективным компонентом продуктов питания, в том числе функциональных и лечебно-профилактических, являются высокомолекулярные углеводы – полисахариды, полученные из морских гидробионтов – хитозана и альгината натрия. Значительный интерес технологов пищевых производств к хитозану объясняется уникальным комплексом физико-химических свойств этих полисахаридов и широким спектром их биологической активности (бактерицидной, противовирусной и др.) [4].

Источником хитинсодержащего сырья являются отходы переработки промысловых камчатских крабов, акклиматизированных в Баренцевом море, и северной креветки. Основным промышленным методом получения хитина и хитозана является химический способ переработки панциря ракообразных [5, 6]. Источником альгината натрия являются водоросли северных морей – ламинарии, которые широко распространены на литорали [7].

Научно-исследовательская работа направлена на использование потенциально ценных отходов промышленности, занимающейся переработкой морских биоресурсов Арктических морей – рыбы, крабов, а также на использование морских водорослей для получения рыбного желатина и полисахаридов – хитозана и альгината натрия. Полученные продукты рыбные белки и полисахариды будут в дальнейшем использоваться для создания новых продуктов питания в высокой пищевой и биологической ценностью.

1. Литературный обзор. Патентный обзор. Пищевые технологии переработки гидробионтов Арктического региона

Поиск проведен по патентам Российской Федерации, ретроспективность поиска – не менее 20 лет. Задачи поиска: анализ тенденций развития, выявление ведущих организаций и фирм, занимающихся переработкой. Для поиска использован источник информации: полные описания изобретений Российской Федерации; использована информационная база данных ФИПС (БД ФИПС) в Интернете. Материалы, отобранные для последующего анализа, представлены в Табл. 1.

Таблица 1. Патентная документация.

Предмет поиска (объект исследования, его составные части)	Страна выдачи, вид и номер охранного документа. Классификационный индекс	Заявитель (патентообладатель), страна. Номер заявки, дата приоритета, конвенционный приоритет, дата публикации	Название изобретения (полезной модели, образца)	Сведения о действии охранного документа или причина его аннулирования (только для анализа патентной чистоты)
1	2	3	4	5
Продукты переработки гидробионтов (желатин, коллаген, структуро-образователи) и способы их получения	Авторское свидетельство СССР N 1601100, кл. C 09H 3/02, 1987	Патентообладатель Всесоюзный научно-исследовательский институт химической технологии РФ Заявка: 5023956/13, 27.01.1992 Опубликовано: 20.05.1995	**Способ получения желатина** Заключается в золении коллагенового сырья, его обеззоливании, варке бульона, отделение бульона от твердого остатка, последовательной обработке бульона катионитом в H^+ форме и анионитом в OH^- форме или обработке эквимолекулярной смесью катионита в H^+ форме и анионита в OH^- форме. **Цель** – уменьшение вязкости и упругости желатина, получение продукта с меньшим количеством кальция и увеличенным показателем прозрачности	не действует (последнее изменение статуса: 19.09.2011) Пошлина учтена за 5 год с 28.01.1996 по 27.01.1997
	Швеция Патент 2 126 434 C09H 3/00 (1995.01) C09H 3/02 (1995.01) C09H 1/00 (1995.01) A23J 1/10 (1995.01)	Патентообладатель(и): Элько Фунд АБ (SE, Королевство Швеция)	**Способ получения желатина из коллагенсодержащего сырья** Способ предусматривает измельчение указанного сырья, экстракцию	Статус: не действует (последнее изменение статуса: 07.02.2012)

1	2	3	4	5
		Заявка: 95122435/13, 31.01.1994 Конвенционный приоритет:; 19.03.1993 SE 9300912-4 Публикация PCT: WO 94/21739 (29.09.1994) Дата перевода заявки PCT на национальную фазу: 19.10.1995	желатина, выделение желатина фильтрованием и по желанию его сушку причём, экстракцию желатина осуществляют в течение периода времени от 1 с до 1 ч, а затем суспензию охлаждают до 100 – 60 °С, доводят pH суспензии до 5,5 - 6,0 соответственно до или после разделения суспензии на желатинсодержащую жидкую часть и твердый остаток **Цель** - разработка экономически эффективного и экологически чистого способа получения высококачественного желатина, а также использование различных видов коллагенсодержащих материалов, а также смеси этих материалов.	Пошлина учтена за 15 год с 01.02.2008 по 31.01.2009
	Патент РФ 2 241 347 A23L 1/0562 (2000.01) A23L 1/325 (2000.01) A23L 1/30 (2000.01)	Патентообладатель ФГУП «АтлантНИРО» РФ Заявка: 2002102173/13, 25.01.2002 Дата публикации заявки: 10.04.2004 Бюл. № 10 Опубликовано: 10.12.2004 Бюл. № 34	**Способ получения пищевой добавки** Пищевую добавку получают из коллагенсодержащего сырья от разделки гидробионтов путем подготовки сырья, температурной обработки и измельчения. В качестве коллагенсодержащего сырья используют чешую, кожу и кость, при следующем соотношении компонентов соответственно, мас.%: 0,1:99,8:0,1, или 12,5:75:12,5, или 25:50:25 **Цель** - обогащение продукта азотистыми, минеральными и биологически активными веществами, а за счет желирующих свойств коллагена может быть улучшителем	Статус: не действует (последнее изменение статуса: 30.01.2012) Пошлина учтена за 7 год с 26.01.2008 по 25.01.2009

1	2	3	4	5
			консистенции при добавлении ее в различные изделия, что позволяет получать пищевой продукт определенного химического состава.	
	Патент РФ 2 358 450 A23L 1/0562 (2006.01)	Патентообладатели: Антипова Людмила Васильевна РФ, Большунов Геннадий Иванович РФ Заявка: 2008100625/13 от 09.01.2008 Опубликовано: 20.06.2009 Бюл. № 17	**Способ получения пищевой коллагеновой эмульсии** Включает промывку рыбного сырья, его грубое измельчение, последовательную обработку измельченного сырья раствором поваренной соли, водой, раствором ферментного препарата, промывку твердой фракции водой для удаления балластных веществ и остатка фермента, диспергирование. В качестве рыбного сырья используют кожу прудовых рыб, при этом твердую фракцию обрабатывают раствором ферментного препарата коллагеназы для размягчения присутствующих в ней соединительнотканных белков **Цель** - реализация безотходной технологии переработки вторичных коллагенсодержащих продуктов разделки прудовой рыбы, расширение сырьевой базы для получения коллагеновых дисперсий, а также сокращение длительности технологического процесса и его упрощение.	Статус: не действует (последнее изменение статуса: 02.07.2021) Пошлина: учтена за 6 год с 10.01.2013 по 09.01.2014. Возможность восстановления: нет.
	Патент РФ 2 734 034 A23L 29/281 (2016.01) A23L 17/00 (2016.01)	Патентообладатель: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение	**Способ получения пищевых коллагенсодержащих продуктов** В качестве сырья используют рыбью кожу с	Статус: прекратил действие, но может быть восстановлен (последнее

1	2	3	4	5
	A23L 33/28 (2016.01) A23L 29/281 (2020.02) A23L 17/00 (2020.02) A23L 33/28 (2020.02)	высшего образования "Калининградский государственный технический университет" Заявка: 2019134571, 28.10.2019 Опубликовано: 12.10.2020 Бюл. № 29	чешуей, которую промывают водой и помещают в смеситель, обрабатывают с использованием сухой пищевой соли, пищевой соды и льда в количестве 10 % : 1,0 % : 20 % от массы сырья до отделения чешуи от кожи с последующей промывкой водой. Полученную смесь кожи с чешуей фракционируют и отделяют часть кожи, после чего оставшуюся смесь кожи с чешуей и изъятую из смеси кожу подвергают термической обработке в отдельных емкостях в жидкостях, содержащих органическую кислоту при температуре 85-100 °С в течение (0,5-5) минут. Соотношение массовых частей смеси кожи с чешуей и жидкости 1:(2,5-3,5) по массе, а соотношение массовых частей кожи и жидкости 1:(1,5-2,5). **Цель** – использование жидкости после термической обработки и фракционирования в качестве функциональных напитков; использование термообработанной смеси кожи с чешуей в качестве пищевой добавки; использование термообработанной кожи в качестве функциональной пищевой основы для получения десертных продуктов типа мусса, желе, йогурта.	изменение статуса: 23.06.2023) Пошлина: учтена за 3 год с 29.10.2021 по 28.10.2022. Срок подачи ходатайства о восстановлении срока действия патента до 28.04.2026.
	Патент 2 277 798 A23K 1/10 (2006.01)	Патентообладатель: ФГУП Полярный научно-исследовательский институт морского рыбного хозяйства и	**Способ приготовления эластичного мороженого корма для крабов** Способ включает получение желатина из рыбных кож и	Статус: не действует (последнее изменение статуса: 10.05.2016)

1	2	3	4	5
		океанографии им. Н.М. Книповича (ФГУП ПИНРО) Заявка: 2004113310/13, 29.04.2004 Дата публикации заявки: 10.10.2005 Бюл. № 28 Опубликовано: 20.06.2006 Бюл. № 17	приготовление фарша из малоценных рыб. Компоненты раздельно подвергают обработке при температуре 120-140 °С и избыточном давлении не ниже 1,5 атм: кожу в течение 2 ч, рыбу - 30 мин, отделяют выделившуюся при обработке рыбы жидкость, полученные продукты измельчают, смешивают до получения однородной массы в соотношении кожа : фарш как 7:3, обогащают полученную массу витаминами и микроэлементами, остывшую смесь выкладывают в блок-формы, замораживают при температуре минус 18°С и в таком виде хранят до использования. **Цель** – утрачивается необходимость применения сложного и дорогого оборудования при производстве данного корма; удобство его в том, что он легко разделяется на необходимые порции, длительное время не распадается в воде и питательные вещества корма не вымываются. Корма охотно и без остатка поедаются крабами; корм содержит небольшое количество компонентов, что упрощает контроль за их качеством при производстве, прост в изготовлении и хранении; используемое сырье в настоящее время является дешевым и доступным; корм имеет достаточно длительный срок хранения.	Пошлина учтена за 9 год с 30.04.2012 по 29.04.2013

1	2	3	4	5
	Патент РФ 2 287 959 A23L 1/325 (2006.01)	Патентообладатель(и): Петриченко Людмила Константиновна Заявка: 2004124285/13, 09.08.2004 Дата публикации заявки: 27.01.2006 Бюл. № 3 Опубликовано: 27.11.2006 Бюл. № 33	**Способ получения натуральных структурообразователей из рыбных отходов** Включает промывку, варку, отделение бульона, фильтрацию и сушку. В процессе изготовления отходы рыб измельчают на куски массой 5-10 г и подвергают тепловой обработке при температуре 100-150 °С с добавлением молочной сыворотки при соотношении 1,0:(0,5-2,5) в течение 40-90 мин при значении pH 4,1-6,1 и подвергают обезвоживанию. **Цель** – повышение качества структурообразователя при упрощении технологического процесса	Статус: не действует (последнее изменение статуса: 17.08.2009)
	Патент РФ 2 314 352 C14C 13/00 (2006.01) C14C 1/00 (2006.01) C08H 1/06 (2006.01)	Патентообладатель: Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Восточно-Сибирский государственный технологический университет Заявка: 2006111664/12, 10.04.2006 Опубликовано: 10.01.2008 Бюл. № 1	**Способ обработки коллагенсодержащего сырья** Сырьё подвергают замораживанию, измельчению, дефростированию, готовят его к растворению с последующей промывкой водой коллагена, растворению в щелочно-солевой ванне, гомогенизации полученного коллагенсодержащего раствора, проведению всех процессов при комнатной температуре. В качестве коллагенсодержащего сырья используют отходы шкур рыб. После дефростирования осуществляют подготовку к растворению отходов шкур рыб кислотным раствором, содержащим 2-4 % CH_3COOH, при	Статус: не действует (последнее изменение статуса: 17.04.2018) Пошлина учтена за 9 год с 11.04.2014 по 10.04.2015

1	2	3	4	5
			гидромодуле 5 и продолжительности 12 ч. Растворение проводят в щелочно-солевой ванне в присутствии 2-3 % NaOH и 6-7 % Na_2SO_4 при гидромодуле 55, и продолжительности 4 ч. **Цель** - повышение растворения коллагена, сокращение длительности технологических циклов, снижение расхода реагентов, объемов и загрязненности сточных вод	
	Патент РФ 2 487 152 C09H 1/04 (2006.01) C09H 3/00 (2006.01) A23J 1/10 (2006.01)	Патентообладатель: Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Астраханский государственный технический университет" (ФГОУ ВПО АГТУ) Заявка: 2011129195/13, 12.07.2011 Дата публикации заявки: 20.01.2013 Бюл. № 2 (45) Опубликовано: 10.07.2013 Бюл. № 19	**Способ производства желатина** Способ включает промывку коллагенсодержащего сырья, измельчение, варку, отделение бульона, фильтрацию, упаривание, сушку. Коллагенсодержащее сырье после промывки ополаскивают анолитом ЭХА-раствора с pH 2,5-6, ферментативный гидролиз сырья проводят с использованием католита ЭХА-раствора с pH 7,5-8,5 в течение 2-2,5 ч до достижения глубины гидролиза по растворимости сырья 45,5-48,5 мас.% сырья, желатиновый бульон с содержанием сухих веществ 15-20 % сушат во вспененном состоянии с толщиной пеносля 2-4 мм при относительной влажности воздуха 50-60 % в течение 3-4 ч. **Цель** - сокращение длительности технологического процесса экстракции коллагена и сушки бульона, получение готового продукта с высоким содержанием	Статус: не действует (последнее изменение статуса: 18.07.2016)

1	2	3	4	5
			белка, низким содержанием влаги и золей, улучшенными органолептическими показателями.	
	Патент РФ 2 535 755 A23L 1/06 (2006.01) A23L 1/29 (2006.01)	Патентообладатель: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Калининградский государственный технический университет Заявка: 2013113380/13, 26.03.2013 Дата публикации заявки: 10.10.2014 Бюл. № 28 (45) Опубликовано: 20.12.2014 Бюл. № 35	**Композиция для приготовления функционального желейного продукта и способ его получения** Композиция включает структурообразователь, поваренную соль, лимонную кислоту, петрушку и воду. В качестве структурообразователя использован желатин, а вода - в качестве экстрагента для получения водного фитоэкстракта из смеси травы череды трехраздельной и шалфея лекарственного, взятых в равных долях, с содержанием сухих веществ 0,6 %, петрушка введена в сушеном виде, дополнительно введен базилик сушеный и порошкообразная добавка из рыбных голов при следующем соотношении исходных ингредиентов, масс.%: водный фитоэкстракт 66,5; желатин 20; петрушка сушеная 3; базилик сушеный 3; лимонная кислота 2,5; поваренная соль 2,5; порошкообразная добавка из рыбных голов 2,5. Цель - получение функционального желейного продукта остеопротекторного действия при сокращении длительности процесса и повышении его	Статус: прекратил действие, но может быть восстановлен (последнее изменение статуса: 17.01.2018) Пошлина учтена за 4 год с 27.03.2016 по 26.03.2017

1	2	3	4	5
			органолептических свойств.	
	Патент РФ 2 340 210 A23L 1/0562 (2006.01)	Патентообладатель: Петриченко Людмила Константиновна Заявка: 2007112439/13, 03.04.2007 Опубликовано: 10.12.2008 Бюл. № 34	**Способ производства натурального структурообразователя** Включает промывку рыбных отходов, варку их с добавлением молочной сыворотки в течение 40-90 мин при температуре кипения и отделение жидкой фазы. Твердую часть после первой варки подвергают дополнительно двум последующим варкам, после каждой производят отделение жира от жидкой фазы. **Цель** - повышение качества структурообразователя при одновременном увеличении его выхода.	Статус: не действует (последнее изменение статуса: 09.04.2012)
	Патент РФ 2 422 484 C09H 3/00 (2006.01)	Патентообладатель: Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Воронежская государственная технологическая академия Заявка: 2009146397/13, 14.12.2009 МПК Опубликовано: 27.06.2011 Бюл. № 18	**Способ получения желатина из чешуи прудовых рыб** Способ включает сортировку, промывку чешуи, обработку ее раствором поваренной соли, тщательную промывку и деструкцию белковых веществ чешуи рыб с последующим экстрагированием ее в воде, желатинизацию и сушку. **Цель** - повышение выхода и качества желатина при сокращении длительности и упрощении технологического процесса	Статус: не действует (последнее изменение статуса: 17.12.2015) Пошлина учтена за 3 год с 15.12.2011 по 14.12.2012
	Патент РФ 2 447 115 C09H 5/00 (2006.01)	Патентообладатель: Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Воронежская государственная	**Способ получения желатина из чешуи прудовых рыб** Способ включает сбор чешуи, сортировку, промывку чешуи водой, деструкцию белковых веществ чешуи рыб с	Статус: не действует (последнее изменение статуса: 02.07.2021) Пошлина учтена за 3 год с

1	2	3	4	5
		технологическая академия (ГОУ ВПО ВГТА Заявка: 2010143920/13, 26.10.2010	последующим экстрагированием ее в воде, желатинизацию и сушку. **Цель** - увеличение выхода желатина и снижение себестоимости продукции	27.10.2012 по 26.10.2013. Возможность восстановления: нет.
	Патент РФ 2 457 229 C09H 3/02 (2006.01) A23J 1/04 (2006.01)	Патентообладатель: Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Астраханский государственный технический университет" ФГОУ ВПО АГТУ Заявка: 2010144743/13, 01.11.2010 Опубликовано: 27.07.2012 Бюл. № 21	**Способ производства желатина** Способ предусматривает мойку коллагенсодержащего сырья, измельчение, варку, отделение бульона, фильтрацию, коагуляцию, центрифугирование, выпаривание, сушку. Исходное сырье после промывки ополаскивают анолитом ЭХА-раствора с pH 4-5. **Цель** - совершенствование технологического процесса и получение желатина высокого качества	Статус: не действует (последнее изменение статуса: 07.11.2017) Пошлина учтена за 4 год с 02.11.2013 по 01.11.2014
	Патент РФ 2 552 444 A23L 1/30 (2006.01)	Патентообладатель: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Калининградский государственный технический университет Заявка: 2013157157/13, 23.12.2013 Опубликовано: 10.06.2015 Бюл. № 16	**Композиция продукта с биологически активными свойствами** Композиция продукта с биологически активными свойствами, содержащая экстракт функциональных компонентов, продукт пчеловодства, L-карнитин, водный экстракт ферментолизата рыбной чешуи, экстракт мяты перечной, измельченную высушенную рыбную чешую, фермент коллагеназу, измельченную цветочную пыльцу. **Цель** - получение биологически активного пищевого продукта с улучшенными органолептическими свойствами и увеличенным сроком	Статус: прекратил действие, но может быть восстановлен (последнее изменение статуса: 17.10.2018) Пошлина учтена за 4 год с 24.12.2016 по 23.12.2017

1	2	3	4	5
			хранения, обеспечивающего эргогенный, адаптогенный, антиоксидантный, анаболический, иммуномодулирующий, хондропротекторный и остеотропный эффекты.	
	Патент РФ 2 567 171 C08H 1/06 (2006.01) A23J 1/04 (2006.01)	Патентообладатель(и): Общество с ограниченной ответственностью "Системы качества жизни" Заявка: 2014140300/13, 06.10.2014 Опубликовано: 10.11.2015 Бюл. № 31	**Способ получения уксусной дисперсии высокомолекулярного рыбного коллагена** Способ включает очистку рыбьих шкур, измельчение, троекратную промывку водопроводной водой, обработку коллагенсодержащего сырья 3%-ным раствором уксусной кислоты при жидкостном коэффициенте 5, выдерживание в кислотном растворе при периодическом помешивании, гомогенизацию путем фильтрации через капроновую ткань. **Цель** - получение высокомолекулярного рыбного коллагена с заданным комплексом свойств, повышение выхода коллагена, сокращение длительности технологического цикла и расхода электроэнергии	Статус: прекратил действие, но может быть восстановлен (последнее изменение статуса: 09.07.2018) Пошлина учтена за 3 год с 07.10.2016 по 06.10.2017
	Патент РФ 2 655 740 A23P 20/10 (2016.01) A23B 4/10 (2006.01) A61K 9/48 (2006.01)	Патентообладатель(и): Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования " Астраханский государственный технический университет " ФГБОУ ВО "АГТУ"	**Съедобная пищевая пленка** Съедобная пищевая пленка, включающая основу воду 90 %, структурообразователь, пластификатор, усилители вкуса, отличающаяся тем, что пленка содержит структурообразователь - ихтиожелатин, пищевые красители.	Статус: действует (последнее изменение статуса: 26.09.2019) Пошлина учтена за 4 год с 30.11.2019 по 29.11.2020

1	2	3	4	5
		Заявка: 2016146873, 29.11.2016 Опубликовано: 29.05.2018 Бюл. № 16	Цель - улучшение качества деградируемой водорастворимой съедобной пленки, растворяемой как в горячей, так и в воде комнатной температуры, прозрачной и без недостатков структуры, высокой пластичности и прочности, обладающей хорошими вкусовыми качествами и длительным сроком хранения, с высокой бактериостатической активностью.	
	Патент РФ 2 677 986 C09H 1/00 (2006.01)	Патентообладатель: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Астраханский государственный технический университет" ФГБОУ ВО "АГТУ" Заявка: 2017139159, 10.11.2017 Опубликовано: 22.01.2019 Бюл. № 3	**Способ получения рыбного желатина** Включает мацерацию чешуи рыб, нейтрализацию, экстракцию, фильтрацию, очистку, обеззоливание, высушивание, отличающийся тем, что свежую чешую рыб сортируют, промывают 5 % раствором хлорида натрия затем промывают водопроводной водой, проводят мацерацию и деминерализацию раствором кислоты, затем механическую очистку чешуи рыб, экстракцию, полученный экстракт очищают и обеззоливают, отделяют осадок от экстракта, очищенный экстракт нейтрализуют гидроксидом натрия, сушат, дезодорируют. **Цель** - улучшение качественных характеристик рыбного желатина, а именно повышение реологических показателей, снижение содержания минеральных веществ, устранение специфического запаха и	Статус: прекратил действие, но может быть восстановлен (последнее изменение статуса: 28.10.2021) Пошлина: учтена за 3 год с 11.11.2019 по 10.11.2020. Срок подачи ходатайства о восстановлении срока действия патента до 10.05.2024.

1	2	3	4	5
			привкуса готового продукта.	
	Патент РФ 2 687 601 A23L 21/10 (2016.01)	Патентообладатель: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Астраханский государственный технический университет", ФГБОУ ВО "АГТУ" Заявка: 2018125363, 10.07.2018 Опубликовано: 15.05.2019 Бюл. № 14	**Ягодное желе с рыбным желатином** Предложено ягодное желе с рыбным желатином, произведенное из свежего или быстрозамороженного ягодного сырья, сахара, агара, сухих листьев стевии, лимонной кислоты, воды. Дополнительно желе включает рыбный желатин. **Цель** - обеспечение снижения расхода регулятора консистенции и улучшение сенсорных характеристик продукта	Статус: действует (последнее изменение статуса: 27.05.2019) Пошлина: учтена за 3 год с 11.07.2020 по 10.07.2021
	Патент РФ 2 690 437 C09H 1/00 (2006.01) C09H 5/00 (2006.01)	Патентообладатель(и): Якубова Олеся Сергеевна, Бекешева Аделя Адлеровна Заявка: 2018144547, 14.12.2018 Опубликовано: 03.06.2019 Бюл. № 16	**Способ термической обработки рыбного желатина** Способ предусматривает термическую обработку рыбного желатина путем использования листового или порошкообразного рыбного желатина, находящегося в сухом агрегатном состоянии с остаточным содержанием влаги не более 16 %, при температуре 120-130 °С в течение 20-30 мин при интенсивной циркуляции воздуха с последующим охлаждением рыбного желатина до температуры окружающей среды. **Цель** - увеличение показателя динамической вязкости раствора рыбного желатина, повышение уровня микробиологической безопасности рыбного желатина.	Статус: действует (последнее изменение статуса: 17.06.2019) Пошлина: учтена за 3 год с 15.12.2020 по 14.12.2021
	Патент РФ 2 734 034 A23L 29/281 (2016.01)	Патентообладатель: Федеральное государственное бюджетное	**Способ получения пищевых коллагенсодержащих продуктов**	Статус: может прекратить свое действие (последнее

1	2	3	4	5
	A23L 17/00 (2016.01) A23L 33/28 (2016.01)	образовательное учреждение высшего образования "Калининградский государственный технический университет" Заявка: 2019134571, 28.10.2019 Опубликовано: 12.10.2020 Бюл. № 29	Способ характеризуется тем, что в качестве сырья используют рыбью кожу с чешуей, промывают ее водой и помещают в смеситель, обрабатывают с использованием сухой пищевой соли, пищевой соды и льда до отделения чешуи от кожи с последующей промывкой водой, фракционируют и отделяют часть кожи, подвергают термической обработке в отдельных емкостях в жидкостях, содержащих один вид органической кислоты. **Цель** - получение пищевых витаминизированных коллагенсодержащих продуктов разной консистенции с улучшенными органолептическими показателями по запаху и цвету, отличающиеся количественным содержанием коллагена и минеральных компонентов, предназначенные для разных категорий потребителей.	изменение статуса: 29.10.2021) Установленный срок для уплаты пошлины за 3 год: с 29.10.2020 по 28.10.2021. При уплате пошлины за 3 год в дополнительный 6-месячный срок с 29.10.2021 по 28.04.2022 размер пошлины увеличивается на 50 %.
	Патент РФ 2 781 627 A23J 1/10 (2006.01)	Патентообладатель(и): Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Мурманский государственный технический университет" (ФГАОУ ВО "МГТУ") Заявка: 2022102986, 07.02.2022	**Способ получения желатина из кожи трески** Способ получения желатина из кожи трески предусматривает промывку исходного сырья, измельчение, обработку ферментным препаратом протеолитического действия (протосубтилин ГЗх) в количестве 0,025 % к массе сырья. Обработку осуществляют в течение 1 часа при температуре от +20 °С до +25 °С и гидромодуле 1:4. Затем	Статус: действует (последнее изменение статуса: 20.10.2022) Установленный срок для уплаты пошлины за 3 год: с 08.02.2023 по 07.02.2024. При уплате пошлины за 3 год в дополнительный 6-месячный срок с 08.02.2024 по 07.08.2024

1	2	3	4	5
		Опубликовано: 17.10.2022 Бюл. № 29	сырье промывают водопроводной водой, дают воде стечь, после чего проводят экстракцию в течение 3-5 часов при температуре от +38 °С до +42 °С и массовом соотношении сырье : вода 1:6. Полученный экстракт очищают, сушат, упаковывают и направляют на хранение. **Цель** - сокращение длительности технологического процесса, снижение температуры обработки сырья, получение готового продукта с высоким содержанием белка и низким содержанием золы	размер пошлины увеличивается на 50 %.
	Патент РФ 2003 125 492 A23K 1/10 (2000.01) A23K 1/18 (2000.01)	Автор(ы): Двинин Михаил Юрьевич Заявка: 2003125492/13, 18.08.2003	**Способ производства корма и корм для морских ежей** Способ производства корма для морских ежей, включающий рыбное сырье в качестве источника белка, измельченные сухие водоросли и связующий агент, отличающийся тем, что в качестве источника белка и связующего агента используют шкуры рыб, которые предварительно варят в автоклаве, полученный продукт измельчают до получения однородной массы, в готовую массу при постоянном помешивании добавляют водорослевую муку до получения пастообразной желированной массы, которую формуют, придавая корму удобные размеры и конфигурацию. **Цель** - для удовлетворения суточной потребности морских ежей в нужных и	Состояние делопроизводства: Нет данных

1	2	3	4	5
			качественных компонентах корма	
	Патент РФ 2004 125 134 C09H 1/00 (2006.01)	Автор(ы): Долганова Наталья Вадимовна (RU), Якубова Олеся Сергеевна Заявка: 2004125134/13, 16.08.2004 (43) Дата публикации заявки: 10.02.2006	**Способ получения ихтиожелатина** Способ, включающий мацерацию коллагенсодержащего сырья, нейтрализацию, экстракцию, фильтрацию, очистку, обеззоливание, концентрирование, дубление и высушивание, отличающийся тем, что после мацерации сырье подвергают нейтрализации раствором сильной щелочи, а полученный экстракт желатина обеззоливают. **Цель** – получение качественного ихтиожелатина	Состояние делопроизводства: Нет данных
Биополимеры, полисахариды, белок-полисахаридные комплексы, аминополисахариды и способы их получения из различного сырья	Патент РФ 2 280 038 C07K 1/00 (2006.01) C08F 2/46 (2006.01) C08H 1/00 (2006.01) C08J 3/28 (2006.01)	Патентообладатель: Сан-ей Джен. Ф.Ф.И., Инк. (Япония) Заявка: 2003130092/04, 12.03.2002 Конвенционный приоритет:**;** 13.03.2001 ((пп.1-35)) US 09/805,385 Дата публикации заявки: 27.03.2005 Бюл. № 9 (45) Опубликовано: 20.07.2006 Бюл. № 20	**Новые биополимеры, полученные облучением в твердой фазе в атмосфере ненасыщенных газов** Способ модификации встречающегося в природе биосовместимого биополимера, который характеризуется отсутствием каких-либо функциональных групп, где указанный способ включает обработку указанного биополимера в твердом или сухом состоянии источником ионизирующего излучения в присутствии опосредствующего газа, где опосредующий газ представляет собой незамещенный алкеновый или алкиновый газ, которым является этилен, пропилен или ацетилен, и отжиг полученного продукта в отсутствие кислорода при температуре от около 40 до 120°C, с последующим	Статус: не действует (последнее изменение статуса: 13.03.2022) Пошлина: учтена за 20 год с 13.03.2021 по 12.03.2022. Патент перешел в общественное достояние.

1	2	3	4	5
			удалением всего оставшегося опосредствующего газа **Цель** - получение биополимеров, обладающих хорошей биосовместимостью, при этом в исходный биополимер не вводят ни новых, ни дополнительных функциональных групп	
	Патент 2 317 305 C07K 17/04 (2006.01)	Патентообладатель: ООО "Гель-тех" Заявка: 2006109914/13, 29.03.2006 Опубликовано: 20.02.2008 Бюл. № 5	**Способ получения супрамолекулярного геля** Способ заключается в том, что при температуре от 10 до 40 °С смешивают водный раствор цистеина с водным раствором нитрата серебра, так что конечные концентрации (в смеси) составили цистеина от $1\cdot10^{-3}$ до $6\cdot10^{-2}$ М и нитрата серебра от $3\cdot10^{-3}$ до $1\cdot10^{-1}$ М, и оставляют стоять в термостате при температуре 10-40 °С в течение 15-24 ч. **Цель** - получение геля, используемого в качестве носителя для пептидов и протеинов, который обладает биоцидными свойствами и не изменяется в течение двух лет при хранении при комнатной температуре	Статус: не действует (последнее изменение статуса: 02.07.2021) Пошлина: учтена за 11 год с 30.03.2016 по 29.03.2017. Возможность восстановления: нет.
	Патент 2 350 232 A23P 1/16 (2006.01) A23L 1/05 (2006.01) A23D 7/00 (2006.01)	Патентообладатель: Нестек С.А. (CH) Заявка: 2005112744/13, 26.09.2003 Опубликовано: 27.03.2009 Бюл. № 9	**Межфазная стабилизация продукта с двумя или несколькими фазами с помощью белок-поли-сахаридного комплекса** Стабилизированный продукт, выбранный из группы, состоящей из вспененного продукта, эмульсии, вспененной эмульсии. На поверхности раздела фаз вода-воздух и/или вода-масло	Статус: не действует (последнее изменение статуса: 27.09.2023) Пошлина: учтена за 10 год с 27.09.2012 по 26.09.2013. Патент перешел в общественное достояние.

1	2	3	4	5
			содержится комплекс, стабилизирующий пенообразование, сопутствующим образом формируемый вместе с поверхностью раздела фаз и мгновенно образующийся на указанной поверхности раздела фаз смесью белка (или пептида) и, противоположно заряженного полисахарида или смесью двух противоположно заряженных белков, причем pH указанного продукта находится в интервале значений, при которых происходит электростатическое взаимодействие между обоими противоположно заряженными компонентами, а общее количество белка и полисахарида составляет от 0,01 до 5 мас.%. **Цель** - изобретение позволяет эффективно стабилизировать поверхность раздела фаз в продукте и получить продукт, у которого стабильность структуры в процессе хранения или при тепловом шоке практически не меняется	
	Патент 2 412 607 A23J 3/00 (2006.01) A23L 1/05 (2006.01)	Патентообладатель(и): УНИЛЕВЕР Н.В. (NL) Заявка: 2008150380/13, 21.12.2006 Конвенционный приоритет:**;** 23.12.2005 EP 05112911.2 Дата публикации заявки: 27.07.2010 Бюл. № 21 Опубликовано: 27.02.2011 Бюл. № 6	**Смешанная гелевая система и способ ее получения** Способ обеспечивает получение смешанной гелевой системы, содержащей глобулярный белок, полисахарид и 50 мас.% воды, и содержащей две отдельные водные фазы, которые находятся в непосредственном контакте, включая белковую желатинизированную	Статус: не действует (последнее изменение статуса: 02.07.2021) Пошлина: учтена за 5 год с 22.12.2010 по 21.12.2011. Возможность восстановления: нет.

1	2	3	4	5
		Дата начала рассмотрения заявки PCT на национальной фазе: 18.12.2008 (Заявка PCT: NL 2006/050324 (21.12.2006) (Публикация заявки PCT: WO 2007/073188 (28.06.2007)	фазу и небелковую водную фазу. Указанный способ включает в себя получение суспензии белковых агрегатов глобулярного белка, который способен к холодному гелеобразованию **Цель** - обеспечение возможности получения особо полезных смешанных гелевых систем высоковоспроизводимым и регулируемым способом.	
	Патент 2 472 809 C08B 37/08 (2006.01) C08B 37/10 (2006.01) C07H 5/06 (2006.01)	Патентообладатель(и): Колбар Лайфсайенс ЛТД. (IL**)** Заявка: 2008112678/04, 30.08.2006 Конвенционный приоритет:; 02.09.2005 US 60/713,390 Дата публикации заявки: 10.10.2009 Бюл. № 28 Опубликовано: 20.01.2013 Бюл. № 2	**Поперечно сшитые полисахаридные и белковые матрицы и способы их получения** Способ получения поперечно сшитых полисахаридов включает взаимодействие о полисахарида, выбранного из аминополисахарида, аминофункционализированного полисахарида, содержащих одну или более аминогрупп, которые способны быть поперечно сшитыми восстанавливающим сахаром с образованием поперечно сшитого полисахарида **Цель** - удовлетворительная устойчивость к ферментативному расщеплению в сочетании с реологическими свойствами препарата для инъекций.	Статус: не действует (последнее изменение статуса: 02.07.2021) Пошлина: учтена за 7 год с 31.08.2012 по 30.08.2013. Возможность восстановления: нет.
	Патент 2 604 223 C08J 5/18 (2006.01) C08L 101/16(2006.01) C08L 5/04 (2006.01) C08L 89/00 (2006.01) C08J 3/07 (2006.01)	Патентообладатель(и): Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего	**Способ получения белково-полисахаридной биоразлагаемой пленки** Способ осуществляют путем перемешивания 10 %-ного водного раствора желатина с 1-2 %-ным	Статус: прекратил действие, но может быть восстановлен (последнее изменение

1	2	3	4	5
	C08K 5/00 (2006.01) C08K 5/053 (2006.01)	образования "Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва" Заявка: 2015121454/05, 04.06.2015 Опубликовано: 10.12.2016 Бюл. № 34	раствором альгината натрия и пластификатором - глицерином, затем в смесь добавляют сшивающий агент – 20 %-ный водный раствор фермента трансглутаминазы с последующим перемешиванием на магнитной мешалке не более 2 минут, при этом температура смеси должна быть 45-55 °С с последующим формированием пленки при комнатной температуре. **Цель** - повышение прочности белково-полисахаридной биоразлагаемой пленки в 2 раза, растяжение в 1,4 раза, а также ускорение сроков ее биоразлагаемости	статуса: 04.02.2023) Пошлина: учтена за 7 год с 05.06.2021 по 04.06.2022. Срок подачи ходатайства о восстановлении срока действия патента до 04.12.2025.
	Патент 2 714 115 C11B 1/04 (2006.01)	Патентообладатель(и): Общество с ограниченной ответственностью "НПО БиоМикроГели" Заявка: 2018122685, 21.06.2018 Дата публикации заявки: 23.12.2019 Бюл. № 36 (45) Опубликовано: 11.02.2020 Бюл. № 5	**Применение микрогеля полисахарида при производстве растительного масла, реагенты на основе микрогеля полисахарида и способ производства растительного масла с их использованием** Способ предусматривает применение микрогеля полисахарида для выделения растительного масла из водной фазы, образующейся в процессе производства растительного масла из мягких тканей плодов растений или зародышей злаковых культур и содержащей твердые остатки. **Цель** - расширение арсенала реагентов и способов, способствующих повышению	

1	2	3	4	5
			эффективности производства растительного масла из мягких тканей плодов растений или зародышей злаковых культур.	
	Патент 2 197 249 A61K 31/734 (2000.01) A61K 35/80 (2000.01) A61P 39/00 (2000.01)	Патентообладатель(и): Пятигорская государственная фармацевтическая академия Заявка: 2001119834/14, 16.07.2001 Опубликовано: 27.01.2003 Бюл. № 3	**Способ получения медицинского очищенного альгината натрия** Способ включает обработку ламинарии сахаристой раствором серной кислоты, удаление фильтрата, обработку остатка раствором карбоната натрия, выделение и сушку продукта, щелочную экстракционную массу обрабатывают 1%-ным раствором оксалата аммония, полученный раствор альгината натрия диализуют через целлофановую мембрану в течение 24 ч, растворяют в воде и фракционируют путем смешивания с равным объемом насыщенного раствора хлорида калия, центрифугируют в 1 ч, смешивают центрифугат с равным объемом спирта, отделяют осадок, растворяют его в воде, повторно осаждают спиртом, отделяют осадок, суспендируют его в воде, смешивают суспензии с растворами сульфата марганца и хлорида калия, центрифугируют смесь 1,5 ч, вымывают осадок водой, осаждают его равным объемом спирта, отделяют осадк, повторного суспендируют в воде, смешивают с раствором ЭДТА в соотношении 3: 1, добавляют растворы	Статус: не действует (последнее изменение статуса: 17.07.2021) Пошлина: учтена за 3 год с 17.07.2003 по 16.07.2004. Патент перешел в общественное достояние.

1	2	3	4	5
			карбоната натрия и гидрокарбоната натрия. **Цель** - повышение чистоты и выхода продукта	
	Патент 2 197 840 A23L 1/0532 (2000.01)	Патентообладатель(и): Государственное унитарное предприятие "Государственный научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт по развитию и эксплуатации флота "Гипрорыбфлот" Заявка: 2001105012/13, 21.02.2001 Опубликовано: 10.02.2003 Бюл. № 4	**Способ получения альгиновой кислоты и альгината натрия из бурых водорослей** Водорослевое сырье обрабатывают кислотными и щелочными реагентами, извлеченные альгинаты очищают и обесцвечивают, выделяют альгиновую кислоту с последующим получением альгината натрия нейтрализацией. В качестве кислотного и щелочного химических реагентов используют растворы анолита и католита, полученные электрообработкой электролита - водного раствора солей щелочных металлов, например поваренной соли, в анодной и катодной камерах двухкамерного электролизера. Цель - повышение эффективности и экологической безопасности производства альгиновой кислоты и альгината натрия, упрощение технологических процессов, улучшение его санитарно-гигиенические условия	Статус: не действует (последнее изменение статуса: 02.07.2021) Пошлина: учтена за 4 год с 22.02.2004 по 21.02.2005. Патент перешел в общественное достояние.
	Патент 2 308 203 A23L 1/30 (2006.01) A23L 1/337 (2006.01)	Патентообладатели: Маслюков Павел Юрьевич, Маслюков Юрий Павлович, Дулов Юрий Борисович Заявка: 2006100536/13, 10.01.2006	**Способ безотходной переработки бурых водорослей с получением комплекса водорастворимых полисахаридов (варианты)** Способ включает подготовку водорослей, их измельчение,	Статус: не действует (последнее изменение статуса: 02.07.2021) Пошлина: учтена за 3 год с 11.01.2008 по 10.01.2009.

1	2	3	4	5
		Опубликовано: 20.10.2007 Бюл. № 29	обработку кислотой, нейтрализацию пресной водой, отделение экстрактов нейтрализации, нагревание водорослевой твердой массы, соединение ее с пищевой содой, гомогенизацию и фасование конечного продукта, нее пищевой соды, а перед гомогенизацией в водорослевую твердую массу вводят экстракты. **Цель** - повышение потребительской ценности конечного продукта за счет устранения специфического запаха водорослей, сохранение его нативных свойств	Возможность восстановления: нет.
	Патент 2 360 545 A23L 1/337 (2006.01)	Патентообладатель(и): Тихоокеанский институт биоорганической химии дальневосточного отделения российской академии наук (ТИБОХ ДВО РАН) Заявка: 2008107376/13 26.02.2008 Опубликовано: 10.07.2009 Бюл. № 19	**Способ переработки бурых водорослей** Сырые или замороженные водоросли подвергают гидролизу водным раствором соляной кислоты, экстракт сливают и направляют на извлечение водорастворимых полисахаридов осаждением их этиловым спиртом. Остаток экстрагируют 96 % этиловым спиртом для получения смеси, включающей целевые продукты, полученный спиртовой экстракт концентрируют и из концентрата гексановым растворителем извлекают смесь свободных жирных кислот, стеринов, производных пигментов, после чего дихлорметаном или хлороформом извлекают смесь полифенольных соединений и пигментов. С помощью колоночной	Статус: действует (последнее изменение статуса: 23.11.2022) Пошлина: учтена за 16 год с 27.02.2023 по 26.02.2024. Установленный срок для уплаты пошлины за 17 год: с 27.02.2023 по 26.02.2024. При уплате пошлины за 17 год в дополнительный 6-месячный срок с 27.02.2024 по 26.08.2024 размер пошлины увеличивается на 50 %.

1	2	3	4	5
			хроматографии выделяют целевые продукты высокой степени чистоты: свободные жирные кислоты, стерины, производные хлорофиллов и каротиноидов. **Цель** - получение из одного сырьевого источника разные по химической природе БАВ высокой степени чистоты: свободные жирные кислоты, полифенольные соединения, стерины, производные пигментов, водорастворимые полисахариды, соли альгиновых кислот с высокими выходами	
	Патент 2 366 306 A23L 1/337 (2006.01)	Патентообладатель(и): Михолап Константин Иванович Заявка: 2008108322/13, 03.03.2008 Опубликовано: 10.09.2009 Бюл. № 25	**Способ получения сухого пищевого продукта из ламинариевых водорослей** Способ включает подготовку, измельчение водорослей и термообработку в щелочной среде до получения гелеобразной водорослевой массы. Затем добавляют воду и одновременно гелеобразную водорослевую массу гомогенизируют до пастообразной массы, которую формуют, пропуская через решетку, и выдерживают сформованные водорослевые волокна при перемешивании в 0,15-0,25 % растворе соли кальция при гидромодуле 1:2,0-2,5 30 мин. Затем добавляют 20-30 % пищевую кислоту порциями через каждые 5-10 мин до достижения pH 5,0-5,5 и выдерживают не менее 1,5 часов.	Статус: не действует (последнее изменение статуса: 02.07.2021) Пошлина: учтена за 4 год с 04.03.2011 по 03.03.2012. Возможность восстановления: нет.

1	2	3	4	5
			Стабилизированные волокна обезвоживают и сушат. **Цель** - повышение экологичности способа и получение стуктурированного продукта, обладающего высокими потребительскими свойствами, за счет придания продукту естественной формы шинкованной морской капусты	
	Патент 2 385 654 A23L 1/337 (2006.01) A23L 1/0532 (2006.01)	Патентообладатель(и): Федеральное государственное унитарное предприятие "Всероссийский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии" (ФГУП "ВНИРО") Заявка: 2008126415/13, 01.07.2008 Дата публикации заявки: 10.01.2010 Бюл. № 1 Опубликовано: 10.04.2010 Бюл. № 10	**Способ переработки морских водорослей и функциональные продукты (варианты)** Способ включает обработку сырья в две стадии, на первой измельченное сырье выдерживают в воде при температуре 20-60 °С в течение 6 ч и отделяют путем фильтрации водорослевый экстракт. Остаток направляют на вторую стадию, при которой его обрабатывают раствором хлоридов одновалентных катионов с концентрацией 1-10 %, температурой 20-40 °С в течение 1-2 ч, затем вносят раствор солей слабых кислот щелочных металлов при соотношении 1:1 и выдерживают в течение 2-8 ч при температуре смеси 20-90 °С и pH 8-9, с последующей гомогенизацией. Таким образом получают водорослевый гелеобразный пищевой продукт. Изобретение позволяет осуществить безотходную переработку **Цель** – 1) комплексная переработка ламинариевых и	Статус: прекратил действие, но может быть восстановлен (последнее изменение статуса: 04.06.2022) Пошлина: учтена за 13 год с 02.07.2020 по 01.07.2021. Срок подачи ходатайства о восстановлении срока действия патента до 01.01.2025.

1	2	3	4	5
			фукусовых водорослей с одновременным получением продуктов на основе экстрактов и водорослевых гелей, которые могут использоваться как для приготовления различных видов диетической продукции и напитков; 2) получение продуктов, содержащих как растворимые в воде, так и не растворимые биологически активные вещества бурых водорослей, которые можно полностью извлекать из сырья и осуществить безотходную переработку водорослей, а также расширить число видов используемого водорослевого сырья.	
	Патент 2 395 525 C08B 37/04 (2006.01)	Патентообладатель(и): Институт биологии моря им. А.В. Жирмунского Дальневосточного отделения Российской академии наук (RU), Общество с ограниченной ответственностью "Научно-производственная фирма "Востокфарм" Заявка: 2008143160/04, 30.10.2008 Опубликовано: 27.07.2010 Бюл. № 21	**Способ получения альгината кальция** Сухой порошок альгиновой кислоты или ее водорастворимой соли смешивают с водным раствором соли кальция концентрацией не менее 0,6 моль/л, смесь тщательно перемешивают, выдерживают не менее 10 минут, затем полученный альгинат кальция отделяют от водной фазы (если таковая образуется) декантацией, центрифугированием или фильтрацией и сушат. Цель - упрощение способа получения альгината натрия; использование в различных отраслях промышленности и медицины, в частности фармацевтической промышленности для изготовления энтеросорбентов.	Статус: прекратил действие, но может быть восстановлен (последнее изменение статуса: 13.10.2021) Пошлина: учтена за 12 год с 31.10.2019 по 30.10.2020. Срок подачи ходатайства о восстановлении срока действия патента до 30.04.2024.

1	2	3	4	5
	Патент 2 399 298 A23L 1/00 (2006.01)	Патентообладатель Тихоокеанский институт биоорганической химии дальневосточного отделения российской академии наук (ТИБОХ ДВО РАН) Заявка: 2009119267/13, 21.05.2009 Опубликовано: 20.09.2010 Бюл. № 26	**Способ переработки бурых водорослей** Сырье заливают 96 % этиловым спиртом, выдерживают при комнатной температуре в течение 5-7 мин с получением экстракта I, затем водоросль трижды экстрагируют 96 % этиловым спиртом в течение 10-15 мин при комнатной температуре с получением экстрактов II-IV, затем каждый из экстрактов I-IV концентрируют до небольшого объема, далее к каждому концентрату дважды добавляют гексановый растворитель и воду, затем разделяют водно-спиртовую и гексановую фазы, далее гексановые фазы объединяют и концентрируют с получением хлорофиллов; затем водно-спиртовые фазы объединяют и добавляют хлороформ и воду, смесь перемешивают и оставляют для разделения на две фазы, далее отбирают нижнюю хлороформную фазу, дополнительно промывают дважды водой и концентрируют с получением фукоксантина; затем остаток водоросли I подвергают настаиванию в смеси растворителей ацетон-спирт в соотношении 1:1 в течение суток, далее экстракт концентрируют, растворяют в хлороформе и отмывают дважды водой с получением концентрата	Статус: не действует (последнее изменение статуса: 22.11.2021) Пошлина: учтена за 9 год с 22.05.2017 по 21.05.2018. Возможность восстановления: нет.

1	2	3	4	5
			глицерогликолипидов и остатка водоросли II. **Цель** - получение из одного сырья разные БАВ высокой степени чистоты: фукоксантин, хлорофиллы, глицерогликолипиды, соли альгиновых кислот с высокими выходами.	
	Патент 2 453 134 A23L 1/0532 (2006.01) A23L 1/337 (2006.01)	Патентообладатель(и): Федеральное государственное унитарное предприятие Тихоокеанский научно-исследовательский рыбохозяйственный центр ФГУП "ТИНРО-Центр" Заявка: 2010112274/13, 31.03.2010 Дата публикации заявки: 10.10.2011. Бюл. № 28	**Способ получения альгинатсодержащего продукта из бурых водорослей и пробиотический продукт на его основе** Способ предусматривает подготовку водорослей и обработку их кислым раствором при pH 2,5-3,5, при нагреве смеси до 55-70 °С в течение 1,0-1,5 часа. Затем одновременно с гомогенизацией при скорости вращения волчка не менее 50 об/мин производят обработку щелочным раствором, после чего продукт фасуют. Полученный продукт используют в пробиотическом продукте, содержащем нормализованное молоко, закваску бифидобактерий, молочнокислые бактерии и вышеуказанный альгинатсодержащий продукт, при определенном соотношении компонентов. **Цель** - получение продукта, обладающего сорбционными свойствами и оказывающего стимулирующее действие на микрофлору кишечника.	Статус: действует (последнее изменение статуса: 14.10.2022) Пошлина: учтена за 14 год с 01.04.2023 по 31.03.2024. Установленный срок для уплаты пошлины за 15 год: с 01.04.2023 по 31.03.2024. При уплате пошлины за 15 год в дополнительный 6-месячный срок с 01.04.2024 по 30.09.2024 размер пошлины увеличивается на 50%.
	Патент 2 676 271 A61K 36/03 (2006.01) C08B 37/00 (2006.01)	Патентообладатель(и): Федеральное государственное	**Способ комплексной переработки бурых водорослей**	Статус: не действует (последнее

1	2	3	4	5
	C08B 37/18 (2006.01)	автономное образовательное учреждение высшего образования "Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова" Заявка: 2018109052, 14.03.2018 Опубликовано: 27.12.2018 Бюл. № 36	Способ заключается в обработке измельченного воздушно-сухого сырья методом сверхкритической флюидной экстракции, экстракт разделяют на фракции с содержанием компонентов - полифенолов и жирных кислот, водорослевый остаток подвергают экстрагированию водой, экстракт упаривают и разделяют добавлением этилового спирта, выпавший осадок - ламинаран и фукоидан отделяют от раствора методом центрифугирования, надосадочную жидкость охлаждают и оставляют на сутки для осаждения маннита из раствора, далее из водно-спиртового экстракта с помощью роторного испарителя удаляют этанол, полученный водный раствор разбавляют, подкисляют концентрированной соляной кислотой и проводят трехкратную жидкофазную экстракцию полифенольной фракции из водного раствора бурых водорослей, далее водорослевый остаток обрабатывают раствором $NaHCO_3$, экстракты объединяют, подкисляют концентрированной серной кислотой, выпавший альгинат натрия используют для производства различных солей альгиновой кислоты, волокнистый остаток после выделения альгинатов - водорослевую клетчатку подвергают очистке путем четырехкратной экстракции водой при	изменение статуса: 15.09.2023) Пошлина: Возможность восстановления: нет.

1	2	3	4	5
			температуре кипения растворителя с гидромодулем, при определенных условиях **Цель** - получить из водорослевой биомассы не только углеводную фракцию (маннит, альгиновые кислоты, фукоидан), но и липидно-пигментный комплекс, полифенольный комплекс и водорослевую клетчатку.	
	Патент 2 782 259 C08B 37/00 (2006.01) D21B 1/00 (2006.01)	Патентообладатель(и): Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова" Заявка: 2022100071, 10.01.2022 Опубликовано: 25.10.2022 Бюл. № 30	**Способ выделения целлюлозы из биомассы арктических бурых водорослей** Способ включает выделение белково-полисахаридного комплекса путем сверхкритической флюидной экстракции измельченных водорослей углекислым газом с использованием этанола в качестве сорастворителя, дальнейшей экстракции обезжиренных водорослей раствором соляной кислоты в трех повторностях, промывки биомассы дистиллированной водой до нейтральной реакции, экстракции раствором карбоната натрия для удаления альгинатов в три последовательных стадии, отмывки биомассы водой в шесть стадий с получением белково-полисахаридного комплекса, который подвергают отбелке раствором пероксида водорода при температуре 90 °С в два этапа при продолжительности каждой стадии 1,5 часа при гидромодуле 1:50. После проводят высушивание выделенных	Статус: действует (последнее изменение статуса: 27.10.2022) Пошлина: Установленный срок для уплаты пошлины за 3 год: с 11.01.2023 по 10.01.2024. При уплате пошлины за 3 год в дополнительный 6-месячный срок с 11.01.2024 по 10.07.2024 размер пошлины увеличивается на 50%.

1	2	3	4	5
			целлюлоз лиофильным способом в течение 4 часов с предварительным замораживанием препаратов целлюлозы при -20 °С в течение 8 ч **Цель** - получить малоизмененную нативную водорослевую целлюлозу высокой степени чистоты со структурой наиболее близкой к микрокристаллической целлюлозе, с выходом почти 50 %.	
	Патент 2 793 805 A61K 36/02 (2006.01) A61K 9/06 (2006.01) B01D 11/02 (2006.01)	Патентообладатель(и): Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Мурманский морской биологический институт Российской академии наук (ММБИ РАН) Заявка: 2022120381, 25.07.2022 Опубликовано: 06.04.2023 Бюл. № 10	**Способ получения полисахаридов из шрота (отходов переработки) бурых водорослей** Способ заключается в том, что слоевища водорослей экстрагируют, реакционную смесь разделяют на фракции, концентрируют, жидкий экстракт сушат, в качестве сырья используют шрот (отходы переработки) водорослей, который загружают в экстрактор и экстрагируют при pH=2,0-5,0 при температуре 20-60 °С в течение 1-24 ч., затем реакционную смесь нейтрализуют добавлением раствора 0,1 н NaOH, выдерживают при температуре экстракции 1-24 ч, отделяют от твердого остатка фильтрацией или центрифугированием, жидкий экстракт фильтруют через мембрану с диаметром пор 300-500 кДа для отделения высокомолекулярных полисахаридов, фильтрат пропускают через мембрану 50-100 кДа для получения полисахаридов средней молекулярной	Статус: действует (последнее изменение статуса: 10.04.2023) Пошлина: Установленный срок для уплаты пошлины за 3 год: с 26.07.2023 по 25.07.2024. При уплате пошлины за 3 год в дополнительный 6-месячный срок с 26.07.2024 по 25.01.2025 размер пошлины увеличивается на 50%.

1	2	3	4	5
			массы, затем через мембрану 5-30 кДа для удаления низкомолекулярных примесей, концентрированные жидкие экстракты сушат лиофильно. **Цель** - обеспечение простого и экономичного способа получения полисахаридов с сохранением их нативных свойств, с высоким выходом как полисахаридных фракций, так и основного действующего вещества, при рациональном использовании отходов переработки бурых водорослей.	
	Патент 2 799 065 C08B 37/04 (2006.01) C08B 37/00 (2006.01) B01D 11/00 (2006.01)	Патентообладатель(и): Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Сибирский федеральный научный центр агробиотехнологий Российской академии наук (СФНЦА РАН) Заявка: 2023103447, 14.02.2023 Опубликовано: 03.07.2023 Бюл. № 19	**Способ получения альгината натрия из бурых водорослей** Водоросли морские бурые ламинариевые или фукусовые подготавливают, помещают в механоакустический гомогенизатор и обрабатывают в течение 30 минут с гидромодулем 1:1-1:5 при контроле температурного режима на уровне 40±5°С, затем й полуфабрикат водорослей обрабатывают 1 %-ным раствором хлорида кальция в соотношении 1:4 в течение 1 часа при 45±2°С, альгинаты экстрагируют 4 %-ным раствором гидрокарбоната натрия в соотношении 1:4 в течение 3 часов при 45±2°С, альгиновую кислоту осаждают 10 %-ным раствором лимонной кислоты до достижения pH от 1 до 2, получают альгинат натрия путем	Статус: действует (последнее изменение статуса: 10.07.2023) Пошлина: Установленный срок для уплаты пошлины за 3 год: с 15.02.2024 по 14.02.2025. При уплате пошлины за 3 год в дополнительный 6-месячный срок с 15.02.2025 по 14.08.2025 размер пошлины увеличивается на 50%.

1	2	3	4	5
			фильтрования альгины через лавсановый фильтр и промывки на фильтре, фильтруют, сушат в течение 12 часов при 45±2°С и измельчают до размера частиц не более 10 мкм **Цель** - получение альгината натрия из бурых водорослей (ламинариевых и фукусовых) наноразмерных фракций с использованием щадящих технологий	
	Патент 2 803 597 A23L 17/60 (2016.01) A01C 1/06 (2006.01)	Патентообладатель(и): Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Северный (Арктический) федеральный универ ситет имени М.В. Ломоносова" Заявка: 2022133497, 20.12.2022 Опубликовано: 18.09.2023 Бюл. № 26	**Способ получения экстрактов арктических бурых водорослей, обладающих фитоактивными свойствами** Способ включает предварительное набухание биомассы бурых водорослей при гидромодуле 1:12 в течение 1 часа при комнатной температуре, экстракцию водорослей 40 %-ным по массе раствором изопропанола при 60 °С в течение 1 часа при гидромодуле 1:20, центрифугирование в течение 5 минут, декантирование полученных экстрактов, высушивание при температуре 40 °С и давлении ≤500 Па и измельчение до порошкообразного состояния. **Цель** – 1) применение полученного экстракта арктических бурых водорослей в качестве биостимулятора прорастания семян растений путем обработки семян водным раствором указанного экстракта; 2) получение экстрактов	Статус: действует (последнее изменение статуса: 20.09.2023) Пошлина: Установленный срок для уплаты пошлины за 3 год: с 21.12.2023 по 20.12.2024. При уплате пошлины за 3 год в дополнительный 6-месячный срок с 21.12.2024 по 20.06.2025 размер пошлины увеличивается на 50%.

1	2	3	4	5
			арктических бурых водорослей, обладающих фитоактивными свойствами	
Способы получения и применения хитина и хитозана из различного сырья	Патент 2 263 681 C08B 37/08 (2000.01)	Патентообладатель(и): Шиповская Анна Борисовна, Фомина Валентина Ивановна, Солонина Нина Алексеевна, Тимофеева Галина Николаевна Заявка: 2004118811/04, 23.06.2004 Опубликовано: 10.11.2005 Бюл. № 31	**Способ получения водорастворимых производных хитозана** Способ включает обработку хитозана кислой средой до его набухания, причем в качестве кислой среды используют паровую среду вода - кислота, а обработку хитозана ведут парами водного раствора одноосновной кислоты, выбранной из группы, включающей соляную кислоту, муравьиную кислоту и уксусную кислоту. **Цель** - упрощение технологии получения водорастворимых производных хитозана	Статус: не действует (последнее изменение статуса: 02.07.2021) Пошлина: учтена за 5 год с 24.06.2008 по 23.06.2009. Возможность восстановления: нет.
	Патент 2 277 543 C08B 37/08 (2006.01)	Патентообладатель(и): Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Саратовский государственный технический университет (ГОУ ВПО СГТУ) Заявка: 2005119540/04, 23.06.2005 Опубликовано: 10.06.2006 Бюл. № 16	**Способ получения хитозана** Способ включает измельчение природного хитинсодержащего сырья, загрузку его в реактор, деминерализацию раствором соляной кислоты, депротеинирование гидроксидом натрия, деацетилирование раствором гидроксида натрия при нагреве, обесцвечивание 50 %-ным раствором гидроксида натрия при 130-140 °С в атмосфере инертного газа азота и в присутствии 3-5 %-ного раствора пероксида водорода в количестве 3-5% от общего объема смеси и промывку водой после каждой стадии до pH-6,5. **Цель** - упрощение технологии, снижение	Статус: может прекратить свое действие (последнее изменение статуса: 24.06.2023) Пошлина: учтена за 18 год с 24.06.2022 по 23.06.2023. Установленный срок для уплаты пошлины за 19 год: с 24.06.2022 по 23.06.2023. При уплате пошлины за 19 год в дополнительный 6-месячный срок с 24.06.2023 по 23.12.2023 размер пошлины

1	2	3	4	5
			себестоимости конечного продукта и повышение качества хитозана	увеличивается на 50 %.
	Патент 2 289 589 C08B 37/08 (2006.01)	Патентообладатель(и): Общество с ограниченной ответственностью "Инвест-Фарм" Заявка: 2005138249/04, 09.12.2005 Опубликовано: 20.12.2006 Бюл. № 35	**Способ получения олигосахаридов хитозана** Способ включает ферментативную деполимеризацию хитозана хитозаназой в водном растворе в присутствии уксусной, аскорбиновой, янтарной кислоты или их смесей с последующей фильтрацией и сушкой, причем после сушки полученные олигосахариды хитозана подвергают низкотемпературной обработке жидким азотом. **Цель** – получение продукта без вяжущего неприятного послевкусия, позволяющий использовать его в дозах, определенных для олигосахаридов хитозана и аскорбиновой кислоты с различными соками	Статус: не действует (последнее изменение статуса: 02.07.2021) Пошлина: возможность восстановления: нет.
	Патент 2 332 081 A23L 1/33 (2006.01)	Патентообладатель(и): ФГУП Полярный научно-исследовательский институт морского рыбного хозяйства и океанографии им. Н.М. Книповича (ФГУП ПИНРО) Заявка 2006139232/13, 07.11.2006 Опубликовано: 27.08.2008 Бюл. № 24	**Способ получения хитозана из панцирей ракообразных** Способ включает измельчение хитинсодержащего сырья и его депротеинизацию. Депротеинизированное сырье смешивают с концентрированным раствором NaOH с температурой 15-25 °С и перемешивают смесь при этой температуре в течение 2-3 ч. В полученную смесь добавляют дробленный лед до достижения 10-15 %-ного раствора щелочи, смесь оставляют до полного растворения хитина на 8-16 ч при температуре 0 °С. К	Статус: не действует (последнее изменение статуса: 02.07.2021) Пошлина: учтена за 10 год с 08.11.2015 по 07.11.2016. Возможность восстановления: нет.

1	2	3	4	5
			полученному после отделения нерастворимого осадка прозрачному щелочному раствору хитина добавляют NaOH до концентрации 50-60 %, смесь нагревают до 95-120 °С и проводят щелочное деацетилирование хитина в течение 30-120 мин. Полученный осадок хитозана отделяют, растворяют в дистиллированной воде и нейтрализуют до pH 6,5-7,5. Осадок отделяют, промывают дистиллированной водой, ацетоном и сушат при температуре не выше 60 °С. **Цель** - получение хитозана с равномерным распределением ацетилированных и деацетилированных звеньев по длине полимерной молекулы и приобретение таких свойств, как хорошая растворимость в водных растворах и вязкость, способность образовывать пленки и гранулы, биологическая совместимость, низкая токсичность, способность к биоразложению в природной среде и успешное использование в медицине, косметике, пищевой промышленности и охране окружающей среды.	
	Патент 2 428 432 C08B 37/08 (2006.01) B82B 1/00 (2006.01)	Патентообладатель(и): Общество с ограниченной ответственностью "Фармхим" (ООО "Фармхим")	**Способ получения наночастиц низкомолекулярного хитозана** Способ включает приготовление раствора предварительно	Статус: не действует (последнее изменение статуса: 02.07.2021)

1	2	3	4	5
		Заявка: 2010112356/13, 30.03.2010 Опубликовано: 10.09.2011 Бюл. № 25	очищенного низкомолекулярного хитозана в фильтрованной 1-2 масс.% водной уксусной кислоте, прибавление растворов гидроксидов щелочных металлов в течение 2 часов, диспергирование системы с помощью механической мешалки со скоростью 200-300 об/мин при температуре 20 °С до pH 6,9-7,0; центрифугирование дисперсии со скоростью 10000 об/мин; диспергирование твердого остатка в бидистилляте при механическом перемешивании со скоростью 250 об/-мин при температуре 20 °С. **Цель** - упрощение способа получения наночастиц низкомолекулярного хитозана и его аппаратное оформление без образования нежелательных вредных веществ.	Пошлина: учтена за 4 год с 31.03.2013 по 30.03.2014. Возможность восстановления: нет.
	Патент 2 479 590 C08B 37/08 (2006.01)	Патентообладатель(и): Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Воронежский государственный университет" (ФГБОУ ВПО "ВГУ") (RU), Общество с ограниченной ответственностью "Фармацевтические инновации" Заявка: 2011141448/13, 12.10.2011	**Способ получения водорастворимых олигомерных гомологов хитозана в гетерогенной системе** Способ включает деполимеризацию хитозана перекисью водорода, который проводят в двухфазной системе, где твердой фазой является активированный хитозан с $M_{ср}$=450-650 кДа и средним размером частиц 0,05-0,20 мм, а жидкой фазой - водный раствор H_2O_2 с концентрацией 1-7 %. Реакцию ведут в течение 120-180 минут при температуре 70 °С. Далее осуществляют	Статус: не действует (последнее изменение статуса: 02.07.2021) Пошлина: учтена за 3 год с 13.10.2013 по 12.10.2014. Возможность восстановления: нет.

1	2	3	4	5
		Опубликовано: 20.04.2013 Бюл. № 11	фазовое разделение образующихся гомологов хитозана путем фильтрации через бумажную или текстильную поверхность полученной реакционной смеси. Образовавшийся фильтрат содержит водорастворимые олигомеры хитозана. **Цель** - количественное регулирование степени превращения исходного высокомолекулярного хитозана в олигомерные и низкомолекулярные структуры его гомологов и подготовка на их основе препаратов с расширенным спектром биологического действия для использования в медицине, ветеринарии и косметике.	
	Патент 2 526 936 A23L 1/33 (2006.01)	Патентообладатель(и): Уланова Рузалия Владимировна, Кравченко Ирина Константиновна Заявка: 2012150715/13, 27.11.2012 Опубликовано: 27.08.2014 Бюл. № 24	**Способ получения хитина** Согласно способу измельченную биомассу личинок насекомых заливают в соотношении 1:1-1:8, 0,01-1,0 % раствором щелочи и перемешивают в течение 5-30 минут при температуре 25-100 °С. Затем после инокуляции молочнокислыми бактериями ферментируют от 1,5 до 7,0 часов в стационарных условиях при температуре 25-45 °С. Хитин отделяют, промывают водой и проводят дополнительную деминерализацию раствором кислоты. Раствор кислоты удаляют, хитин промывают и высушивают. **Цель** - получение хитина высокого качества	Статус: не действует (последнее изменение статуса: 02.07.2021) Пошлина: возможность восстановления: нет.

1	2	3	4	5
	Патент 2 539 933 C08B 37/08 (2006.01)	Патентообладатель(и): Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Волгоградский государственный университет", Лябин Михаил Павлович, Новочадов Валерий Валерьевич, Семенов Павел Сергеевич Заявка: 2012112563/13, 30.03.2012 Дата публикации заявки: 10.10.2013 Бюл. № 28	**Способ получения хитозана** Способ предусматривает предварительное измельчение хитина до размеров 1-2×2-3 мм. Далее проводят деацетилирование хитина в двугорлом реакторе в 40 % растворе NaOH при соотношении к хитину (1-3):(20-60) при 100 °С, давлении 300 мм рт.ст. в течение 1-2 ч. **Цель** - увеличение степени деацетилирования хитозана и сохрание природной структуры готового продукта с последующим испольвованием его в медицине, химической, текстильной, бумажной и пищевой промышленности	Статус: действует (последнее изменение статуса: 10.01.2023) Пошлина: учтена за 12 год с 31.03.2023 по 30.03.2024. Установленный срок для уплаты пошлины за 13 год: с 31.03.2023 по 30.03.2024. При уплате пошлины за 13 год в дополнительный 6-месячный срок с 31.03.2024 по 30.09.2024 размер пошлины увеличивается на 50 %.
	Патент 2 541 645 A23L 1/33 (2006.01)	Патентообладатель(и): Государственное научное учреждение Сибирский научно-исследовательский институт переработки сельскохозяйственной продукции Российской академии сельскохозяйственных наук (ГНУ СибНИИП Россельхозакадемии) Заявка: 2013127078/13, 13.06.2013 Дата публикации заявки: 20.12.2014 Бюл. № 35	**Способ получения хитин-минерального комплекса из панцирьсодержащих отходов переработки рачка Гаммарус** Способ предусматривает обработку сырья раствором этилового спирта при воздействии ультразвука с выделением каратиноидно-липидного комплекса. Оставшийся осадок подвергают автоферментативному депротеинированию в водной среде с добавлением папаина с выделением белкового гидролизата. Далее осадок ингибируют раствором перекиси водорода, депротеинируют и обезжиривают раствором карбоната натрия при воздействии ультразвука. Полученный хитин-	Статус: не действует (последнее изменение статуса: 14.12.2022) Пошлина: учтена за 6 год с 14.06.2018 по 13.06.2019. Возможность восстановления: нет.

1	2	3	4	5
			минеральный комплекс деминерализуют раствором соляной кислоты при СВЧ нагреве, дезацетилируют раствором карбоната натрия при СВЧ нагреве, промывают в токе воды до обесцвечивания, отжимают на центрифуге и сушат в потоке воздуха. **Цель** - изобретение позволяет утилизировать отходы добычи и переработки рачка гаммарус, получая при этом биологически активные продукты: сухие порошки кератиноидно-липидного комплекса ферментативные белковые гидролизаты, хитин, хитозан, которые могут быть использован в медицине, сельском хозяйстве, пищевой промышленности, косметики, экологии, в качестве сорбента ионов тяжелых и редкоземельных металлов, биологических веществ.	
	Патент 2 548 178 C08B 37/08 (2006.01)	Патентообладатель(и): АГРАТЕК ИНТЕРНЭШНЛ, ИНК. (US) Заявка: 2010142411/13, 18.03.2009 Дата публикации заявки: 27.04.2012 Бюл. № 12	**Способ получения хитозана** Способ предусматривает предварительную обработку природного хитинсодержащего сырья для удаления из него необогащенного хитином материала путем обработки слабым раствором гидроксида натрия с последующим отделением и промывкой хитинсодержащего сырья. Затем хитинсодержащее сырье деминерализуют путем погружения в 0,5-2 М раствор соляной кислоты при температуре от 25 °С в течение 0,5-2 часов, отделяют сырье,	Статус: не действует (последнее изменение статуса: 19.09.2021) Пошлина: учтена за 9 год с 19.03.2017 по 18.03.2018. Возможность восстановления: нет.

1	2	3	4	5
			промывают в течение 0,5-2 часов и затем отделяют от промывочной воды. Далее подвергают депротеинированию деминерализованное хитинсодержащее сырье путем обработки в 1-10 %-ном растворе гидроксида натрия в течение 4-24 часов при температуре 70 °С, отделяют депротеинированное сырье, промывают в течение 0,5-2 часов и отделяют от промывочной воды. После чего отделяют остаточную воду из хитинового сырья и погружают хитиновое сырье в деацетилирующий 40-50 %-ный раствор гидроксида натрия и ведут деацетилирование при температуре 100 °С в течение 1-3 часов. Затем отделяют полученный биополимер хитозана от деацетилирующего раствора, промывают и отделяют от промывочной воды. Отделяют остаточную воду от биополимера хитозана. Биополимер сушат на воздухе при температуре не более 65 °С до снижения содержания влаги в биополимере хитозана менее 10% по массе. Полученный хитозан характеризуется степенью деацетилирования 80 % или более, содержанием белка менее 0.3 %, содержанием золы менее 0.2 % и содержанием влаги менее 10 %. **Цель** - получение хитозана высокого качества - медицинской степени очистки и без	

1	2	3	4	5
			необходимости дополнительных стадий отбеливания	
	Патент 2 575 784 C08B 37/08 (2006.01)	Патентообладатель(и): Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского" Заявка: 2014141756/04, 16.10.2014 Опубликовано: 20.02.2016 Бюл. № 5	**Способ получения йодпроизводных хитозана** Способ заключается в том, что производят модификацию хитозансодержащего вещества при комнатной температуре в йодсодержащих парах более 5 часов до получения требуемых физико-химических свойств йодпроизводных хитозана, а в качестве хитозансодержащего вещества используют пленку высокомолекулярного хитозана с длиной цепи 200 кDa в солевой или основной форме, либо кислоторастворимый высокомолекулярный порошок хитозана (200 кDa), либо водорастворимый низкомолекулярный порошок хитозана (38 кDa), при этом йодсодержащий пар образован кристаллическим йодом, водным раствором йода или водно-спиртовым раствором йода. **Цель** - упрощение технологии получения йодсодержащих производных ХТЗ в виде порошка, расширение спектра сред модификации и линий йодсодержаших препаратов для устранения йододифецитных состояний и лечения деликатных тканей, улучшение стабильности готового продукта	Статус: прекратил действие, но может быть восстановлен (последнее изменение статуса: 19.08.2022) Пошлина: учтена за 7 год с 17.10.2020 по 16.10.2021. Срок подачи ходатайства о восстановлении срока действия патента до 16.04.2025.

1	2	3	4	5
	Патент 2 600 005 C08B 37/08 (2006.01)	Патентообладатель(и): Федеральное государственное бюджетное образовательное Учреждение высшего профессионального образования "Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I" (ФГБОУ ВПО Воронежский ГАУ) Заявка: 2015112399/13, 06.04.2015 Опубликовано: 20.10.2016 Бюл. № 29	**Способ получения хитозана** Панцирьсодержащее сырье ракообразных предварительно смешивают с водой в соотношении 1:15 и измельчают одновременно с депротеинированием под действием электрогидравлических ударов, осуществляемых сверхдлинными разрядами. Деминерализацию осадка проводят раствором соляной кислоты с объемной долей 2-4 % при гидромодуле 1:10, температуре 20-25 °С и перемешивании в течение 2 часов. Осадок отделяют от надосадочной жидкости, промывают до pH 7,0, после чего выдерживают полученный хитин в растворе гидроксида натрия с массовой долей 35-45 % в течение 1-2 ч при температуре 95-98 °С. **Цель** - сокращение продолжительности процесса получения хитозана.	Статус: не действует (последнее изменение статуса: 02.07.2021) Пошлина: возможность восстановления: нет.
	Патент 2 615 636 C08B 37/08 (2006.01)	Патентообладатель(и): Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Саратовский государственный аграрный университет имени Н.И. Вавилова" Заявка: 2016110254, 21.03.2016	**Способ получения хитозана** Предложен способ получения хитозана, включающий измельчение пупариев насекомых, щелочную обработку хитинсодержащего сырья с постоянным перемешиванием при повышенной температуре и дальнейшее отмывание остатка дистиллированной водой. Используются пупарии Musca domestica.	Статус: не действует (последнее изменение статуса: 22.09.2021) Пошлина: возможность восстановления: нет.

1	2	3	4	5
		Опубликовано: 06.04.2017 Бюл. № 10	Щелочная обработка осуществляется при температуре 80 °С 1-1,5 % щелочью. При этом дополнительно проводится двухстадийная обработка 3,5-5 % соляной кислотой и 4,5-5 % гидроксидом натрия при перемешивании в течение 1,5-2-х часов для каждой стадии, с последующим фильтрованием и промывкой дистиллированной водой получаемого после каждой стадии обработки сухого остатка. Перед измельчением пупарии предварительно промывают водой от посторонних включений. **Цель** - увеличение выхода готового продукта	
	Патент 2 627 870 C08B 37/08 (2006.01) C12P 19/04 (2006.01) B01D 9/02 (2006.01)	Патентообладатель(и): Федеральное государственное учреждение "Федеральный исследовательский центр "Фундаментальные основы биотехнологии" Российской академии наук" (ФИЦ Биотехнологии РАН) Заявка: 2016133240, 12.08.2016 Опубликовано: 14.08.2017 Бюл. № 23	**Способ получения низкомолекулярного хитозана и олигомеров хитозана** Способ осуществляется методом химической деполимеризации, включающий гидролиз хитозана в присутствии кислоты с последующими фильтрацией, фракционированием, очисткой и сушкой продуктов, отличающийся тем, что гидролиз хитозана проводят 2,5-12,5% разбавленной азотной кислотой при температуре 70°С с последующим разделением гидролизата на две фракции - осадок низкомолекулярного хитозана и маточный раствор, далее из маточного раствора при добавлении изопропилового спирта и охлаждении осаждают	Статус: действует (последнее изменение статуса: 23.09.2023) Пошлина: учтена за 8 год с 13.08.2023 по 12.08.2024. Установленный срок для уплаты пошлины за 9 год: с 13.08.2023 по 12.08.2024. При уплате пошлины за 9 год в дополнительный 6-месячный срок с 13.08.2024 по 12.02.2025 размер пошлины увеличивается на 50 %.

1	2	3	4	5
			олигомеры хитозана, затем оба продукта промывают изопропиловым спиртом и высушивают на воздухе, окончательно продукты деполимеризации хитозана перерастворяют в воде и высушивают лиофильно. **Цель** - получение продукта узкого фракционного состава, хорошо растворимого в воде, для последующего использования в медицине, а именно в хирургической стоматологии при лечении переломов, дистракционном остеогенезе, лечении остеомиелита; в области тканевой инженерии, при регенерации хрящевой ткани, стимуляции роста фибробластов; в качестве детоксицирующего сорбента, при воспалительных заболеваниях желудочно-кишечного тракта; в качестве системы доставки лекарств, генов.	
Получение белковых изолятов из сырья животного и растительного происхождения	Патент 2 747 233 A23C 9/142 (2006.01) A23J 3/08 (2006.01) A23J 1/20 (2006.01)	Патентообладатель ООО «Завод глубокой переработки молока «ЛактоПром» Заявка 2020123370 14.07 2020 Опубликовано: 29.04.2021 Бюл. № 13	Способ получения продукта изолята сывороточных белков Способ включает подогрев обезжиренного молока до 45 ºС, сепарирование до содержания жире в молоке 0,05 %, охлаждение до 10 ºС, микрофильтрацию 18 ч, собразованием молока пермеата, мойка 6 час, повторная микрофильтрация с полным обезжириванием, добавление дистиллированной воды,	Статус действующи

1	2	3	4	5
			выход молока с содержанием сухих веществ 17,5 %, ультрафильтрация с выходом коллоидного раствора изолята с содержанием сухих веществ 23 %, направление в вакуум-выпарную установку до сгущения под вакуумом до 40 % сух. веществ, направление на дозирующее устройство, где изолят в виде капель попадает на ленту скороморозильного туннеля, оборудованных акустическими излучателями, образующие замороженые шарики изолята до минус 24 град. направляются в лиофильную сушилку, где сушатся в потоке при глубине вакуума 1 мбар. Цель – изготовление продукта, в котором белки находятся в нативном виде, поскольку температура обработки не превышает 40 ºС	
	Патент 2 316 223 A23J 1/14 (2006.01) A23J 3/14 (2006.01)	Патентообладатель(и): Баркон Ньютрасайнс (МБ) Корп. (СА-Канада) Заявка: 2003135222/13, 03.05.2002 Дата публикации заявки: 10.05.2005 Бюл. № 13	**Производство белкового изолята из семян масличных культур** Изоляты получают путем экстракции муки из семян масличных культур. Водный белковый раствор концентрируют до содержания белка в нем 200 г/л, разбавляют охлажденной водой с температурой ниже 15 °С с образованием белковых мицелл, осаждают для получения белковой мицеллярной массы (БММ), отделяют от надосадочной фазы, причем ее можно высушить. Концентрированную надосадочную фазу	Статус: не действует (последнее изменение статуса: 04.05.2022) Пошлина: учтена за 11 год с 04.05.2012 по 03.05.2013. Патент перешел в общественное достояние.

1	2	3	4	5
			смешавают в различных соотношениях с частью БММ, и смесь высушивают с получением белкового изолята, имеющего содержание белка не менее 90 мас.%. Цель – 1) усовершенствование способа производства белкового изолята из семян масличных культур; 2) белковый изолят имеет высокую степень чистоты.	
	Патент 2 386 341 A23J 1/14 (2006.01) A23J 3/14 (2006.01) A23K 1/18 (2006.01) A23K 1/14 (2006.01) C11B 1/10 (2006.01)	Патентообладатель(и): Баркон Ньютрасайнс (МБ) Корп. (СА-Канада) Заявка: 2006133281/13, 17.02.2005 Дата публикации заявки: 27.03.2008. Бюл. № 9	**Получение изолята белка канолы и его применение в аквакультуре** Способ включает экстрагирование муки из масличных семян канолы водой, отделение водного белкового раствора от остаточной муки, повышение концентрации белка в указанном водном белковом растворе с помощью селективной мембранной техники, сушку концентрированного белкового раствора для получения изолята белка канолы, имеющего содержание белка 90-100 мас.% в сухом веществе. Цель – 1) получение белкового продукта канолы, характеризующегося высоким коэффициентом эффективности белка; 2) использование изолята белка как питательную добавку, для производства кормов для домашних животных, животных кормов, аквакультуры, для промышленного использования и применения в косметике и	Статус: может прекратить свое действие (последнее изменение статуса: 18.02.2023) Пошлина: учтена за 18 год с 18.02.2022 по 17.02.2023. Установленный срок для уплаты пошлины за 19 год: с 18.02.2022 по 17.02.2023. При уплате пошлины за 19 год в дополнительный 6-месячный срок с 18.02.2023 по 17.08.2023 размер пошлины увеличивается на 50

1	2	3	4	5
			в средствах личной гигиены.	
	Патент 2 612 151 A23J 3/16(2006.01) A23J 1/14(2006.01)	Патентообладатели: Тришин Сергей Борисович (RU) Кравцова Татьяна Александровна (RU) Заявка: 2016117351, 2016.05.05 Опубликовано: 2017.03.02	**Способ получения соевого белкового изолята** Способ получения соевого белкового изолята из белого лепестка, включающий подачу сырья, воды и щелочи для получения суспензии соевого белка, получение суспензии соевого белка путем растворения сырья в водно-щелочном растворе, экстракцию полученной суспензии, отделение экстракта, кислотное осаждение белков при pH, соответствующем изоэлектрической точке соевых белков, отделение сыворотки от осажденных белков, промывку осажденных белков, сушку и упаковку готового продукта. Цель - сократить потери белка на основных стадиях процесса и получить однородный, содержащий в основном высокомолекулярные белки продукт с его повышенным выходом.	Статус действующий

Установление профиля требований потребителя к продукции

Одним из основных условий обеспечения конкурентоспособности продукции является обеспечение соответствия качества продукции требованиям потребителей. Для выявления требований потребителей к продукции анализируют описания изобретений. Это связано с тем, что любое изобретение всегда направлено на удовлетворение тех или иных общественных потребностей. Для выявления требований потребителей на основе анализа описаний изобретений был составлен перечень целей (задач) изобретений по выявленным техническим направлениям, что соответствует требованияя потребителей, т.к. цели (задачи) связаны с улучшением конкретных технико-экономических показателей (ТЭП) (Табл. 2).

Таблица 2. Профиль требований к продуктам переработки гидробионтов (желатин, коллаген, структурообразователи) и способам их получения.

Наименование ТЭП	Количество патентов, в которых упомянут ТЭП
Улучшение качественных показателей продукта	20
Расширение сырьевой базы	1
Повышение выхода целевого продукта	4
Обогащение продукта ценными нутриентами	5
Реализация безотходной технологии	1
Снижение себестоимости продукта	2
Снижение энергозатрат	1
Решение экологических проблем производства и повышение экологической безопасности продукта	3
Повышение срока хранения (годности) продукта	2
Упрощение и совершенствование технологии, сокращение длительности производственного процесса	10

Анализ полученного профиля потребностей позволяет сделать вывод о том, что бесспорным лидером среди всех ТЭП является улучшение качественных показателей продукта (20 патентов). На втором месте с существенным отставанием стоит такой ТЭП как упрощение и совершенствование технологии, сокращение длительности производственного процесса (10 патентов). На третьем месте стоит такой показатель как обогащение продукта ценными нутриентами (5 патентов).

Анализ Табл. 3 показывает, что и этой группе патентов наибольшее предпочтение изобретателями отдаётся к такому ТЭП как улучшение качественных показателей продукта (11 патентов), затем следует показатель упрощение и совершенствование технологии, сокращение продолжительности производственного процесса (10 патентов) и на третьем месте 2 показателя - повышение выхода целевого продукта и решение экологических проблем производства и повышение экологической безопасности продукта – по 5 патентов.

Таблица 3. Профиль требований к биополимерам, полисахаридам, белок-полисахаридным комплексам и способам их получения из различного сырья.

Наименование ТЭП	Количество патентов, в которых упомянут ТЭП
Расширение сырьевой базы	1
Обеспечение биосовместимости и биоцидных свойств продукта	3
Улучшение качественных показателей продукта	11
Расширение ассортимента готовой продукции	3
Стабильность и стойкость продукта (структуры) при длительном хранении	3
Устойчивость продукта к ферментативному расщеплению	1
Ускорение сроков биоразлагаемости продукта (белково-полисахаридных плёнок)	2
Расширение арсенала реагентов (полисахаридов), способствующих повышению эффективности производства различных видов пищевой продукции	1

Обогащение ценными компонентами продуктов пищевого и кормового назначения, а также диетических продуктов для профилактики специфических болезней людей	3
Расширение спектра биологического и лечебно-профилактического действия созданных препаратов из полисахаридов	4
Получение особо полезных смешанных гелевых систем высоковоспроизводимым и регулируемым способом	1
Реализация безотходной технологии	1
Повышение выхода целевого продукта	5
Повышение чистоты готового продукта	3
Снижение себестоимости продукта, повышение эффективности производства	3
Решение экологических проблем производства и повышение экологической безопасности продукта	5
Создание фитоактивных свойств продукта	1
Упрощение и совершенствование технологии, сокращение продолжительности производственного процесса	10
Улучшение санитарно-гигиенические условий производства продукции	1

Анализ Табл. 4 свидетельствует о том, что из-за небольшого количества патентов не просматривается приоритетов, усилия изобретателей направлены на повышение чистоты готового продукта, на упрощение и совершенствование технологии, на повышение коэффициента эффективности белка и сохранение его нативных свойств, на использование продукта в качестве питательной добавки для кормов, на использование продукта в косметике и в средствах личной гигиены.

Таблица 4. Профиль требований к получению белковых изолятов из сырья животного и растительного происхождения.

Наименование ТЭП	Количество патентов, в которых упомянут ТЭП
Повышение чистоты готового продукта	1
Упрощение и совершенствование технологии	1
Повышение коэффициента эффективности белка	1
Использование продукта в качестве питательной добавки для кормов	1
Использование продукта в косметике и в средствах личной гигиены	1
Сохранение нативных свойств белка	1

Кроме того, для изобретателей просматривается «ниша» по созданию новых способов изготовления очень ценного для промышленности белкового изолята из малорентабельных видов водных биоресурсов и отходов, образующихся при переработке рыбы и нерыбных объектов промысла.

Анализ Табл. 1, в которой представлена отобранная патентная документация, позволяет также выявить следующие ТЭП, относящиеся к направлениям «Продукты переработки гидробионтов (желатин, коллаген, структурообразователи) и способы их получения»; «Биополимеры, полисахариды, белок-полисахаридные комплексы,

аминополисахариды и способы их получения из различного сырья»; «Получение белковых изолятов из сырья животного и растительного происхождения»:

1. Повышение выхода целевого продукта (9 патентов),
2. Снижение себестоимости продукта, повышение эффективности производства (5 патентов),
3. Расширение сырьевой базы (2 патента);
4. Реализация безотходной технологии (2 патента);
5. Повышение чистоты готового продукта (4 патента);
6. Повышение срока хранения (годности) продукта (2 патента);
7. Обеспечение биосовместимости и биоцидных свойств продукта (3 патента);
8. Расширение ассортимента готовой продукции (3 патента);
9. Стабильность и стойкость продукта (структуры) при длительном хранении (3 патента);
10. Обогащение ценными компонентами продуктов пищевого и кормового назначения, а также диетических продуктов для профилактики специфических болезней людей (3 патента);
11. Расширение спектра биологического и лечебно-профилактического действия созданных препаратов из полисахаридов (4 патента);
12. Ускорение сроков биоразлагаемости продукта (белково-полисахаридных плёнок) (2 патента);
13. Расширение сырьевой базы (1 патент);
14. Снижение энергозатрат (1 патент);
15. Устойчивость продукта к ферментативному расщеплению (1 патент);
16. Расширение арсенала реагентов (полисахаридов), способствующих повышению эффективности производства различных видов пищевой продукции (1 патент);
17. Получение особо полезных смешанных гелевых систем высоковоспроизводимым и регулируемым способом (1 патент);
18. Создание фитоактивных свойств продукта (1 патент);
19. Улучшение санитарно-гигиенические условий производства продукции (1 патент);
20. Повышение коэффициента эффективности белка (1 патент);
21. Использование продукта в качестве питательной добавки для кормов (1 патент);
22. Использование продукта в косметике и в средствах личной гигиены (1 патент);
23. Сохранение нативных свойств белка (1 патент).

Анализ тенденций развития в исследуемой области

Анализ тенденций развития исследуемого рынка продукции является составной частью исследований по определению перспектив его развития. Была изучена изобретательская активность, которая находится в прямой связи с капиталовложениями в этой области, и, в частности, с затратами на НИР и ОКР. Для этого были построены представленные ниже динамические ряды патентования и графики динамики патентования как в целом по изучаемой теме, так и по отдельным выявленным техническим направлениям, приведенные в Табл. 5–8 и Рис. 1–3.

Таблица 5. Динамический ряд патентования по изучаемой теме «Продукты переработки гидробионтов (желатин, коллаген, структурообразователи) и способы их получения» по годам приоритета.

Показатель	1992	1993	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007		2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2022
Кол. документов	1	1	0					1	1	1		2	1		1	1	2	1	1	2	1		1	1	2	2		1
Кол. документов по нарастанию	1	2	2	2	2	2	2	3	4	5	5	7	8		9	10	12	13	14	16	17	17	18	19	21	23	23	24

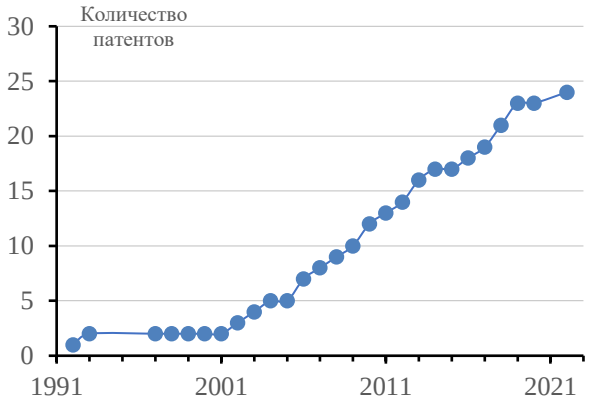

Рис. 1. Динамика патентования. Суммарное количество патентов по пищевым технологиям переработки гидробионтов

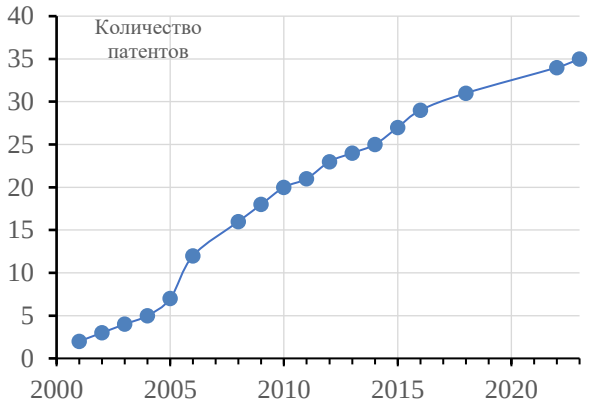

Рис. 2. Динамика патентования по направлению «Биополимеры, полисахариды, белок-полисахаридные комплексы, аминополисахариды и способы их получения из различного сырья».

Как видно из Табл. 5 «Динамический ряд патентования» и графика динамики патентования (Рис. 1), после 2001 г. имеется тенденция к определённому росту суммарного количества патентов изобретателей (как правило, и потребителей), и, следовательно, к развитию изучаемого направления.

Таблица 6. Тенденции, связанные с развитием различных направлений

Наименование направления	Номера патентов, заявок РФ	количество
Продукты переработки гидробионтов (желатин, коллаген, структурообразователи) и способы их получения	1601100, 2126434, 2241347, 2358450, 2734034, 2277798, 2287959, 2314352, 2487152, 2535755, 2340210, 2422484, 2447115, 24572292553444,	24

	2567171, 2655740, 2677986, 2687601, 2690437, 2734034, 2781627, 2003 125492, 2004 125134	
Биополимеры, полисахариды, белок-полисахаридные комплексы, аминополисахариды и способы их получения из различного сырья	2280038, 2317305, 2350232, 2412607, 2472809, 2604223, 2714115, 2197249, 2197840, 2308203, 2360545, 2366306, 2385654, 2395525, 2,399298, 2,453134, 2676271, 2782259, 2793805, 2799065, 2803597, 2263681, 2277543, 2,289589, 2332081, 2428432, 2479590, 2526936, 2539933, 2541645, 2548178, 2575784, 2600005, 2615636, 2627870	35
Получение белковых изолятов из сырья животного и растительного происхождения	2747233, 2316223, 2386341, 2612151	4

Из Табл. 6 следует, что наибольший интерес вызывают следующие направления:

1) продукты переработки гидробионтов (желатин, коллаген, структурообразователи) и способы их получения (24 патента),

2) биополимеры, полисахариды, белок-полисахаридные комплексы, аминополисахариды и способы их получения из различного сырья (35 патентов).

По направлению «Получение белковых изолятов из сырья животного и растительного происхождения» представлено всего 4 патента, несмотря на актуальность этой тематики, что является хорошим стимулом для исследователей и изобретателей для свершения научного прорыва в этой области исследований.

Таблица 7. Динамический ряд патентования по направлению «Биополимеры, полисахариды, белок-полисахаридные комплексы, аминополисахариды и способы их получения из различного сырья».

показатель	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2018	2022	2023
Колич. патентов	2	1	1	1	2	5	4	2	2	1	2	1	1	2	2	2	3	1
Колич. патентов по нарастанию	2	3	4	5	7	12	16	18	20	21	23	24	25	27	29	31	34	35

Таблица 8. Динамический ряд патентования по направлению «Получение белковых изолятов из сырья животного и растительного происхождения».

показатель	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020
Колич.патентов	1			1											1				1

Колич.патентов по нарастанию	1			2											3				4

Анализ динамических рядов патентования по отдельным техническим направлениям (Табл. 7– 8) и графики патентования по этим же направлениям (Рис. 2–3) свидетельствуют о поддержании интереса изобретателей к этим направлениям, что подтверждает динамический ряд (Табл. 5) и график динамики патентования (Рис.1) в целом по теме.

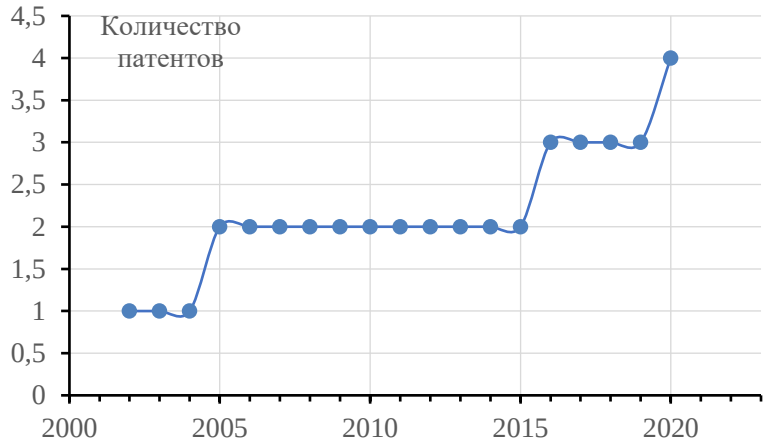

Рис. 3. Динамика патентования по направлению «Получение белковых изолятов из сырья животного и растительного происхождения».

Выявление ведущих отечественных организаций и фирм

На основе анализа библиографических разделов к полным описаниям патентных документов были выявлены следующие организации и фирмы, имеющие наибольшее количество патентов (Табл. 9).

Таблица 9. Организации и фирмы РФ, имеющие наибольшее количество патентов

Организация - патентовладелец	Количество патентов
Федеральное государственное бюджетное образование учреждение высшего образования «Астраханский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «АГТУ»)	6
Всероссийский научно- исследовательский институт морского рыбного хозяйства и океанографии им.Н.М. Книповича (ФГУП «ВНИРО»), филиалы ФГУП «ПИНРО», «ТИНРО – Центр», «АтлантНИРО»	5
Федеральное государственное бюджетное образование учреждение высшего образования «Калининградский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «КГТУ»)	4
Федеральное государственное бюджетное образование учреждение высшего образования «Вороежский государственный университет инженерных технологий» (ФГБОУ ВО «ВГУИТ», ранее Воронежская государственная технологическая академия «ВГТА»)	3

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова"	3
Тихоокеанский институт биоорганической химии ДВО РАН (ТИБОХ ДВО РАН)	2

Как свидетельствуют данные Табл. 9, лидерами являются Федеральное государственное бюджетное образование учреждение высшего образования «Астраханский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «АГТУ»), Всероссийский научно- исследовательский институт морского рыбного хозяйства и океанографии им.Н.М. Книповича (ФГУП «ВНИРО»), филиалы ФГУП «ПИНРО», «ТИНРО – Центр», «АтлантНИРО»), и Федеральное государственное бюджетное образование учреждение высшего образования «Калининградский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «КГТУ»), в патентных портфелях которых насчитывается, соответственно 6, 5 и 4 патентов, причем ряд из них, практически, имеют действующий статус.

Заключение

1. Проведен поиск по патентам Российской Федерации на временном отрезке не менее 20 лет по теме «Разработка технологий получения полисахаридов и белков из морских гидробионтов для их использования при создании продуктов питания».
2. Наибольшее количество выявленных патентов направлено на улучшение качественных показателей продукта (31 патент), упрощение и совершенствование технологии, сокращение длительности производственного процесса (20 патентов), а также повышение выхода целевого продукта, решение экологических проблем производства, повышение экологической безопасности продукта и обогащение продукта ценными нутриентами (10 патентов).
3. В ряде патентов решают многоцелевые научно-практические задачи, к примеру, это приведено в патенте 2552444 при создании композиция продукта с биологически активными свойствами - получение биологически активного пищевого продукта с улучшенными органолептическими свойствами и увеличенным сроком хранения, обеспечивающего эргогенный, адаптогенный, антиоксидантный, анаболический, иммуномодулирующий, хондропротекторный и остеотропный эффекты.
4. Ведущими отечественными организациями в рассматриваемой области являются Федеральное государственное бюджетное образование учреждение высшего образования «Астраханский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «АГТУ»), Всероссийский научно- исследовательский институт морского рыбного хозяйства и океанографии им.Н.М. Книповича (ФГУП «ВНИРО»), филиалы ФГУП «ПИНРО», «ТИНРО – Центр», «АтлантНИРО»), и Федеральное государственное бюджетное образование учреждение высшего образования «Калининградский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «КГТУ»).

2. Мониторинг сырьевой базы для производства рыбных белков (рыбного коллагена) из отходов рыбопереработки

Сырьевая база РФ в области добычи и переработки водных биоресурсов за последние годы представлена сотнями наименований промысловых видов рыб и нерыбных объектов промысла, добываемых в Мировом океане и во внутренних акваториях России. На Рис. 4 показаны объемы вылова Российской Федерацией наиболее массовых видов промысловых рыб [8].

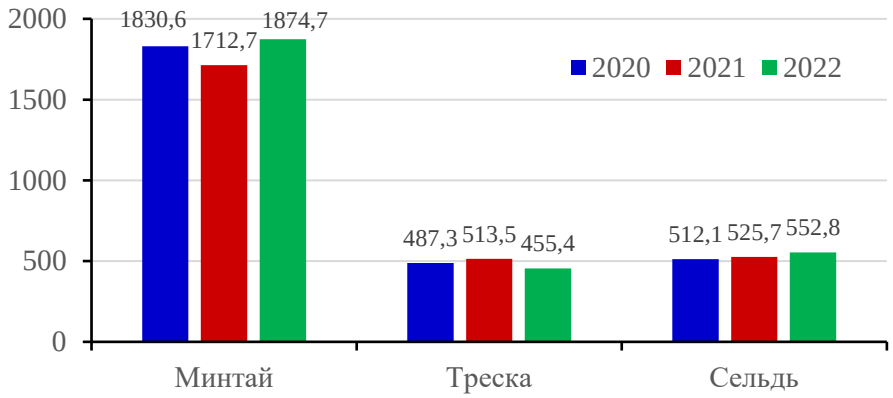

Рис 4. Уловы российских пользователей основных видов водных биоресурсов в 2020 – 2022 годах (тыс. тонн)

Учитывая территориальное расположение порта Мурманск, традиционно значительная часть промыла водных биологических ресурсов рыбаками Мурмана ведется в районе Северо-восточной Атлантики (СВА) - третий по значимости в Мировом океане (после СЗТО[1] и ЮВТО[2]), годовой вылов здесь составляет около 13% вылова всеми странами. СВА включает Северное, Балтийское, Баренцево, Белое, Норвежское и Гренландское моря, море Ирмингера, северную часть Срединно-атлантического хребта, Бискайский залив и прилегающие районы открытого океана. Основными промысловыми объектами в СВА являются: сельдь, треска, мерлуза, пикша, сайда, морской окунь, скумбрия, ставрида, кальмар, креветки [9].

Наиболее популярными массовыми видами рыб, продукция из которых (охлаждённая и мороженая в виде филе, потр. б/г, кусков, стейков и др.) пользуется неснижаемым устойчивым спросом на внешних и внутренних рынках сбыта, являются треска и пикша [10]. Основные объёмы этих видов рыб ежегодно добываются сотнями тысяч тонн в Баренцевом и Норвежском морях, причём при изготовлении готовой продукции отделяется большое количество отходов, которые далеко не всегда используются рационально, а порой и вовсе не используются, легитимно сбрасываясь в измельченном виде за борт промысловых судов и служащие кормом для пернатых птиц или хищных рыб [11].

Динамика общего допустимого улова (ОДУ) трески и пикши в Баренцевом и Норвежском морях представлена на Рис. 5 [12]. Как отмечается в документах смешанной российско-норвежской комиссии по рыболовству (СРНК) в последние годы имеет место

[1] Северо-Западная часть Тихого океана
[2] Юго-восточная часть Тихого океана

тенденция по сокращению допустимых объёмов вылова трески и пикши [13]. Так в ходе 53-й сессии СРНК предлагается сократить в 2024 году объем добычи указанных объектов промысла на 20 % по сравнению с показателями предыдущего года.

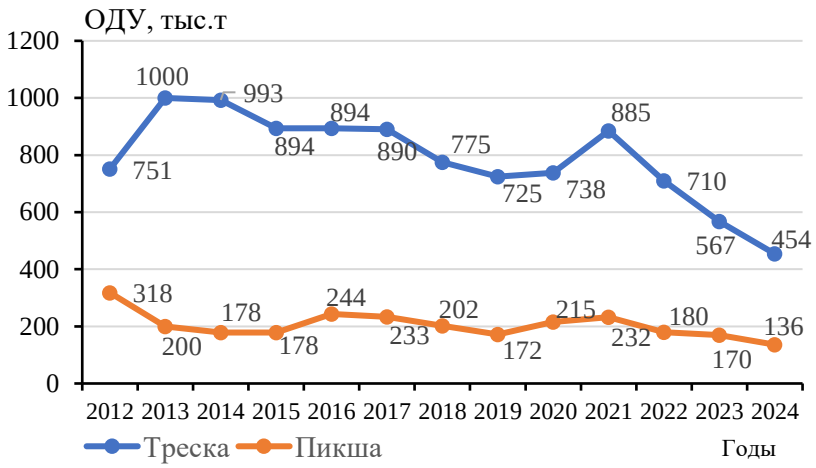

Рис. 5. Динамика ОДУ трески и пикши в Баренцевом и Норвежском морях с 2012 по 2024 гг.

Данные по вылову трески в различных источниках информации существенно различаются. Учтённый вылов трески и пикши в Баренцевом и Норвежском морях составляет 94-96 % от ОДУ. На Рис. 6 показана динамика вылова трески в Северо-Восточной Атлантике (СВА) в период с 1970 по 2020 гг. [14].

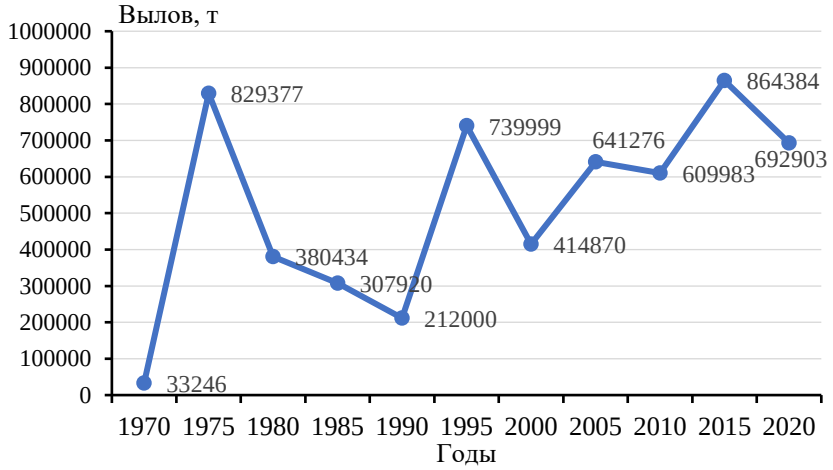

Рис. 6. Динамика вылова трески в Баренцевом и Норвежском морях в 1970–2020 гг.

Авторы в своей статье отмечают, что пик вылова трески (1 197 226 т) был отмечен в 1969 г. В 2013 и 2014 гг. также отмечалось увеличения объемов вылова трески до 966 209 и 986 449 т соответственно [14]. В соответствии со статистическими сведениями по рыбной промышленности России 2019-2020 гг. [15] вылов трески атлантической в СВА составил в 2019 г 319519 т, в 2020 г. – 314422 т. В ближайшую пятилетку прогнозируется снижение вылова трески и пикши в Баренцевом и Норвежском морях, при этом добыча может составить 30% и даже 40% от уровня 2021 года [12].

В 2022 году национальная квота России составила 309,6 тыс. тонн трески и 79,1 тыс. тонн пикши. На 2023 год Россия и Норвегия установили общий допустимый улов (ОДУ) северо-восточной арктической трески в объеме 566,8 тыс. тонн. Квота добычи трески для

России составит 241,8 тыс. тонн [16,17]. Общий объем добычи водных биоресурсов на Северном рыбохозяйственном бассейне в 2022 г. составил 509,0 тыс. тонн, что на 10,5 тыс. тонн или на 2,0 % меньше уровня 2021 г. На промысле трески вылов составил 321,1 тыс. тонн, что на 12,6 тыс. тонн меньше уровня 2021 г., пикши – 77,8 тыс. тонн, что на 17,9 тыс. тонн меньше уровня 2021 года [18,19].

21 октября 2023 г. завершила работу 53-я сессия Совместной Российско-Норвежской комиссии (СРНК). Во время работы Комиссии был подписан протокол о распределении вылова на 2024 год. Согласно документу, российская квота на вылов трески определена на уровне около 200 тыс. тонн – на 20% меньше, чем в 2023-м. Объемы добычи пикши сокращены до 61,6 тыс. тонн [15].

Кроме того, для изготовления рыбного желатина может быть использована кожа рыб семейства лососёвых. Вылов и выращивание рыб семейства лососевых в СВА по данным Всероссийского научно-исследовательского института рыбного хозяйства и океанографии (ВНИРО) составили в 2019-2020 гг. 32607 и 51398 т соответственно [20]. Ежегодный прирост выращивания рыб семейства лососевых в России имеет положительную динамику и в среднем составляет около 15 % [21].

Учитывая вышеприведённые данные по вылову трески и пикши, можно предположить, что на ближайшие пять лет уровень добычи указанных объектов промысла рыбопромысловым флотом России будет колебаться в пределах: трески – от 180 до 200 тыс. тонн, пикши – от 50 до 62 тыс. тонн. Традиционный промысел диких видов лососёвых рыб, а также интенсивное развитие аквакультуры северного региона, позволяет надеяться на то, что вылов и выращивание рыб указанного семейства будет находиться в диапазоне от 40 до 60 тыс. тонн.

Следует отметить, что при обработке трески, пикши, сёмги и форели для изготовления обесшкуренного филе, как правило, направляется не более полвины добытого сырья. Зная размерно-массовый состав сырья (Табл. 10), а также нормы отходов и потерь при изготовлении обесшкуренного филе (Табл. 11), можно рассчитать теоретическое и практическое количество кожи рыб, которое может быть направлено для изготовления рыбного коллагена.

Таблица 10. Средний размерно-массовый состав трески, пикши сёмги и форели [22,23,24]

Объект обработки	Соотношение частей тела, %					
	голова	мясо	кости	плавники	кожа	внутренности
Треска	20,6	53,1	7,4	1,9	3,5	8,1
Пикша	19,2	51,7	7,2	2,0	3,7	13,2
Лосось атлантический	18,1	56,2	5,3	1,0	5,1	6,0
Форель	17,1	58,4	4,1	2,3	4,8	12,0

Таблица 11. Нормы отходов и потерь при разделке рыбы [25]

Объект обработки	Нормы отходов и потерь, %				
	голова	внутренности	позвоночная кость	кожа	чешуя
Треска	20,5	14,1	9,8	2,6	0,5
Пикша	17,0	14,1	10,0	2,8	0,5
Лосось атлантический	14,0	13,5	7,0	4,3	0,5
Форель	12,4	14,9	10,1	7,3	

Таким образом, теоретическое количество кожи, которое можно в среднем получить при обработке вылавливаемой трески составит (с учётом того, что около половины добытого сырья будет разделываться с удалением кожи): 190 000:2×0,035=3 325 т; пикши – 56000:2×0,037=1 036 т; лососёвых – 50000:2×0,05=1 250 т. Учитывая значительные потери сырья при машинном способе разделки рыб, практический выход кожи может составить ориентировочно: для трески – 190 000:2×0,026=2 470 т; пикши – 56000:2×0,028=784 т; лососёвых - 50000:2×0,043=1 075 т

При изготовлении рыбного коллагена необходимо учитывать химический состав кожи рыб, используемых в технологическом процессе. Средний химический состав кожи рыб семейств тресковых и лососёвых представлен в Табл. 12.

Таблица 12. Средний химический состав кожи рыб семейства тресковых и лососёвых [26]

Объект исследования	Средний химический состав кожи, %			
	вода	белки	жиры	зола
Кожа рыб семейства:				
– *тресковых*	75,8	35,5	0,4	6,1
– *лососёвых*	55,4	18,6	3,0	5,2

В связи с тем, что липиды, содержащиеся в коже, ухудшают адгезионные, желирующие и другие свойства получаемых продуктов, целесообразно использовать для получения рыбного коллагена кожу рыб семейства тресковых. Общее количество сырья данного вида может составить около 3,2 тыс. тонн. Однако, высокий уровень содержание белка в коже лососёвых рыб, позволяет рассматривать данный вид сырья как потенциальный источник рыбного коллагена, при условии проведения предварительного его обезжиривания. Общее количество сырья данного вида может составить около 1 тыс. тонн.

3. Разработка технологии получения рыбного коллагена из отходов рыбопереработки. Определение необходимых технологических режимов для высокого выхода продукта

При глубокой переработке рыбного сырья образуется большое количество (до 60 %) коллагенсодержащих отходов (кожа, чешуя, кости, плавники), которые могут быть использованы получения рыбного коллагена и рыбного желатина. Так, для получения растворимого рыбного желатина пищевого назначения может быть использована кожа рыб, которая на 80–90% состоит из фибриллярного белка коллагена.

Исследования, проведенные в 2019–2021 гг. на базе МГТУ, показали, что кожа трески содержит до 70 % влаги, не менее 28 % белка, не более 3,0 % минеральных веществ и практически не содержат жир.

Возможность использования данного вида сырья для получения пищевого желатина оценивали по показателям безопасности. Содержание наиболее токсичных тяжелых металлов (ртути, кадмия, свинца) и мышьяка в коже трески не превышает ПДК, установленных Техническим регламентом Таможенного союза «О безопасности пищевой продукции» (ТР ТС 021/2011). Микробиологические и органолептические показатели

соответствуют требованиям нормативной документации, что подтверждено ветеринарными свидетельствами.

Переход фибриллярного коллагена в желатин или так называемый растворимый коллаген представляет собой процесс, при котором высокоорганизованное нерастворимое в воде коллагеновое волокно превращается из бесконечной ассиметричной сетки взаимосвязанных тропоколлагеновых единиц в более простые структурные единицы с меньшей степенью внутренней упорядоченности. Для разрыва нековалентных связей между α-цепями и дезорганизации структуры белка как правило используют химическую обработку кислотами или щелочами.

Последующая тепловая обработка расщепляет водородные и ковалентные связи, при этом тройная спираль коллагена необратимо разрушается с образованием трёх полипептидных α-цепей, представляющих собой 3 молекулы желатина. С другой стороны, использование ферментных препаратов способствует более глубокой деструкции коллагена, в результате которой образуются низкомолекулярные пептиды и аминокислоты, которые обладают более высокой усвояемостью благодаря низкой молекулярной массе. Ферменты благодаря своей специфичности оказывают целенаправленное воздействие на определенные связи в молекуле коллагена и способствуют увеличению скорости процесса деструкции коллагеновых молекул.

Получение желатина из коллагена – многостадийный процесс, состоящий из подготовки коллагенсодержащего сырья, экстракции, очистки и сушки водных экстрактов. Основной стадией в технологии получения является водная экстракция. Условия экстракции (температура, время, pH водной среды и др.) оказывают влияние на функциональные свойства желатина и его дальнейшее использование при создании пищевых композиций.

Для получения желатина использовали кожу атлантической трески, предоставленную ООО Рыбная компания «Полярное море+» (г. Мурманск). Сырье поступало в замороженном виде и хранилось при температуре не выше – 18 °С. Перед использованием кожу трески размораживали, зачищали от остатков мышечных фрагментов и чешуи, после чего измельчали.

Желатин получали следующим образом: измельченное сырье смешивали с дистиллированной водой в массовом соотношении 1:3, доводили параметры реакционной среды (температуру и значения pH водной фазы) до необходимых значений и проводили экстракцию в течение 1–3 часов при постоянном перемешивании. По окончании экстракции реакционную смесь очищали с помощью фильтрации (фильтрующий материал – бумажный фильтр с диаметром пор 12 мкм) или центрифугирования (8 тыс. об/мин., 15 минут). Очищенный раствор желатина сушили в лиофильной сушилке BK-FD10T (BioBase, Китай) при температуре не выше –50 ^{0}С и остаточном давлении не более 1 Па.

Экстракцию желатина осуществляли двумя способами – термической деструкцией в кислой или щелочной средах (Рис. 7) и деструкцией под действием ферментного препарата (Рис. 8). Термическую деструкцию проводили при различных значениях pH водной фазы (в диапазоне pH от 3,0 до 9,0) в течение 3 часов при температуре 50±1 °С и постоянном перемешивании. Для регулирования pH водной фазы использовали ледяную уксусную кислоту и 4М раствор гидроксида натрия. По окончании экстракции реакционную смесь нейтрализовали до значений pH 5,5–7,0, центрифугировали и сушили. Осветление раствора желатина с помощью фильтрации не целесообразна, т.к. из-за большой вязкости раствора

процесс фильтрации идет медленно (несколько часов), что может негативно повлиять на качество конечного продукта. Снижение вязкости раствора путем разбавления водой приведет к увеличению (в 2–3 раза) продолжительности сушки.

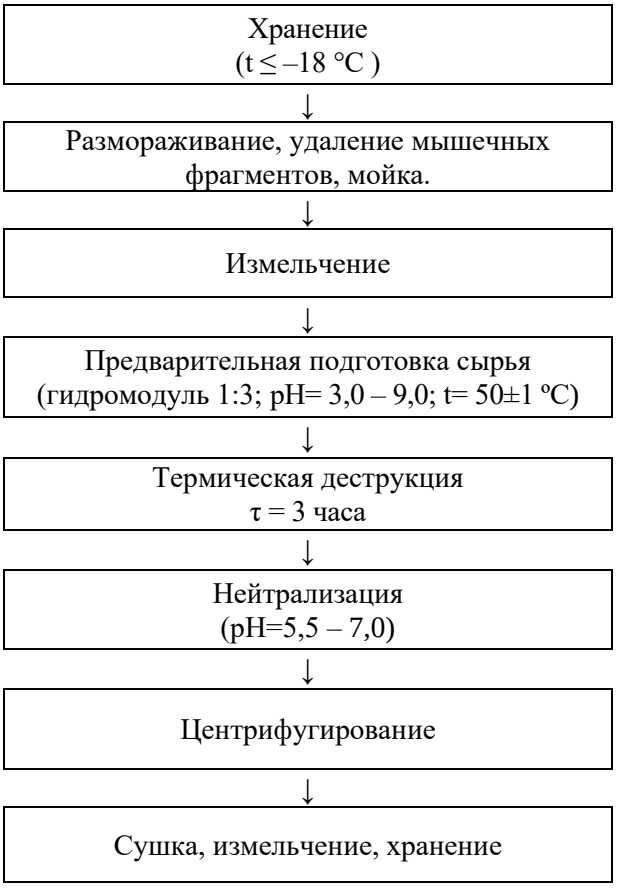

Рис. 7. Принципиальная технологическая схема получения желатина методом термической деструкции.

Ферментативную экстракцию желатина проводили под действием протосубтилина – ферментного препарата микробного происхождения. Экстракцию проводили при условиях, оптимальных для работы фермента (pH = 7,0 – 7,5, температура 40±1 °C), время экстракции – и 1 и 3 часа. Ферментный препарат протосубтилин вводили в реакционную смесь в количестве 0,1 г/1 кг сырья. По окончании процесса реакционную смесь нагревали до 80 °C для инактивации фермента, фильтровали, фильтрат (раствор желатина) сушили.

Рис. 8. Принципиальная технологическая схема получения желатина методом ферментативной экстракции.

Идентификацию полученных образцов проводили методом ИК-спектроскопии. Спектры поглощения записывали на инфракрасном спектрофотометре с Фурье-преобразованием IRTracer-100 («Shimadzu», Япония) в диапазоне частот от 3600 до 800 см$^{-1}$, при разрешении 4 см$^{-1}$ (число сканирований 250). Образец для исследований представлял собой спрессованную в виде таблетки смесь желатина и KBr. В качестве контрольного образца использовали желатин из кожи холодноводных рыб производства Sigma-Aldrich (Канада). ИК-Фурье-спектры показали, что условия экстракции не приводят к смещению основных полос поглощения и полученные ИК-спектры являются типичными для рыбного желатина (Рис. 9, 10).

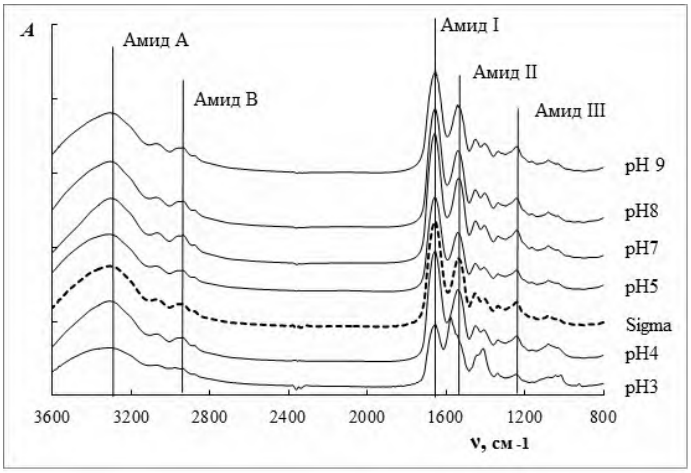

Рис. 9. ИК-Фурье-спектры поглощения образцов рыбного желатина, полученных при различных pH. Значения pH приведены у спектров.

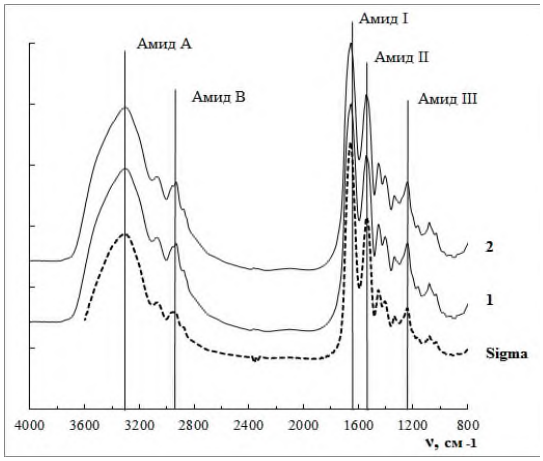

Рис. 10. ИК-Фурье-спектры поглощения образцов рыбного желатина, полученных в результате ферментативной экстракции в течение 1 час (кривая 1) и 3 часа (кривая 2).

4. Изготовление опытных партий рыбного коллагена и проведение комплексных физико-биохимических исследований с целью повышения эффективности и оптимизации технологических операций

С целью повышения эффективности и оптимизации технологических операций при получении рыбного коллагена было изучено влияние параметров процесса экстракции (температура, время, pH реакционной среды и др.) на функциональные свойства и выход готового продукта.

Было изучено влияние температуры экстракции на физико-химические свойства трескового желатина. Экстракцию желатина проводили в течение 5 часов при температурах 40 и 50 °С, при нейтральных значениях pH (7,0±0,5) реакционной среды. Выбранные значения pH должны исключить образование минеральных веществ на стадии нейтрализации и способствовать получению желатина с высоким содержанием белка. По окончании экстракции реакционную смесь фильтровали, фильтрат (раствор желатина) сушили в лиофильной сушилке. Химический анализ полученного желатина исследовали по стандартным методикам (ГОСТ 7636-85). Установлено, что желатин, полученный при 40 и 50 °С, характеризуется высоким содержанием белка (94,9% и 96,6% соответственно) и низким содержанием минеральных веществ (не более 0,8 % масс), количество влаги не превышает 4,2 % (Табл. 13).

Таблица 13. Химический состав образцов желатина, полученного из кожи трески при различных температурах экстракции

Температура экстракции, °С	Влага, %	Общий азот, N_{OA}, %	Белок*, P, %	Зола, %	Выход, %
40	4,2 ± 0,5	17,1 ± 0,1	94,9 ± 0,5	0,8 ± 0,1	52 ± 1
50	3,0 ± 0,5	17,4 ± 0,1	96,6 ± 0,5	0,3 ± 0,1	55 ± 1

* Массовую долю белка рассчитывали, как $P = N_{OA} \times 5,55$ (5,55 - коэффициент пересчета количества азота на коллаген) [ГОСТ 11293 – 89].

Молекулярно-массовое распределение образцов желатина определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Регистрацию пиков осуществляли на хромато-масс-спектрометре LCMS-QP8000 («Shimadzu», Япония) с спектрофотометрическим детектором (модель SPD – 10 AV_{VP}) при λ = 280 нм. Хроматографическое разделение проводили на колонке Tosoh TSKgel Alpha-4000 при 25 °С (Рис. 11). В качестве контрольного образца использовали желатин из кожи холодноводных рыб производства Sigma-Aldrich (Канада).

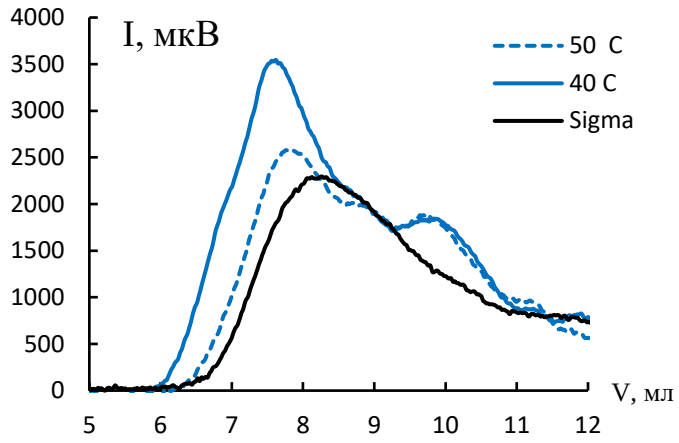

Рис. 11. Молекулярно-массовое распределение образцов трескового желатина, полученных в результате термической деструкции при температурах 40 °С и 50 °С.

Установлено, что желатин, полученный при 50 °С имеет более широкое молекулярно-массовое распределение и содержит три белковые фракции с молекулярными массами 210–220 кДа, 95–100 кДа и 80–85 кДа. Желатин, полученный при 40 °С, содержит белки с молекулярными массами 210–220 кДа и 80–85 кДа. При этом основной вклад в значение среднемассовой молекулярной массы (M_w) вносит первая фракция (Табл. 14). По данным ВЭЖХ рыбный желатин фирмы Sigma-Aldrich характеризуется достаточно узким молекулярно-массовым распределением, имеет одну фракцию с M_w ~ 130 kDa.

Таблица 14. Молекулярно-массовое распределение тресковых желатин, полученное методом ВЭЖХ.

Температура экстракции, °С	M_{wf} , кДа	ω, % *	M_w, кДа **
40	220 80	62,8 37,2	167,9
50	220 100 80	52,2 8,9 38,9	154,8

M_{wf} , kDa – молекулярная масса фракции;
* ω, % – доля каждой фракции (определена с помощью распределения Гаусса);
** M_w, kDa – рассчитана по правилу аддитивности.

Показано, что с увеличением температуры экстракции выход готового продукта увеличивается (Табл. 13), однако среднемассовая молекулярная масса при этом снижается (Табл. 14).

Проведенные ранее исследования позволили изучить влияние pH реакционной среды на физико-химические свойства желатина, полученного из кожи трески [27]. Значения pH варьировали в интервале от 3 до 9 ед. Было установлено, что независимо от условий экстракции все полученные образцы желатина характеризуются высоким содержанием белка и отсутствием жиров. Однако, желатин, экстрагированный в мягких условиях (при pH = 5), содержит наибольшее количество белка (92,8 %). Выход желатина составил 49–55 % от массы сухого сырья. Показано, что величина pH водной экстракции значительно влияет на аминокислотный состав и молекулярно-массовое распределение рыбного желатина. Желатин, полученный в слабокислой среде (при pH = 5), характеризуется наибольшей среднемассовой молекулярной массой и большим содержанием иминокислот (пролина и гидроксипролина). Как следствие, данный образец

желатина обладает высокой термостабильностью полимерных цепей по сравнению с образцами, полученными при более низких значениях pH или в щелочной среде. Это обуславливает функциональные свойства желатина, полученного при pH = 5, а именно высокие температуры гелеобразования и плавления гелей, значения которых составили 7,4 и 16,4 °С соответственно, а также высокое значение модуля упругости геля (512 Па).

Изучено влияние ферментных препаратов на скорость деструкции коллагенсодержащего сырья [28]. Было проведено сравнительное исследование желатина из кожи трески, полученного с использованием ферментных препаратов протеолитическим действием (панкреатина и протосубтилина). Установлено, что использование ферментов сокращает продолжительность экстракции на 40 %, и увеличивает выход готового продукта с 51 % до 58–58 %. Однако, образцы желатина, полученные с использованием протосубтилина и панкреатина, имели более низкую среднемассовую молекулярную массу (138,9 и 97,1 кДа соответственно) по сравнению с образцом, полученным без ферментов (158,8 кДа).

Желатин, полученный без фермента, характеризовался наиболее высокими значениями температур плавления (16,4 °С) и гелеобразования (7,4 °С), а также реологических свойств (значение модуля упругости геля – 8403 Па). Желатин, полученный с использованием протосубтилина, имел более высокие реологические характеристики по сравнению с желатином, полученным в присутствии панкреатина. В частности, значение модуля упругости для желатина, полученного с использованием протосубтилина, составило 581 Па, в то время как для желатина, полученного под действием панкреатина, оно составило 205 Па. Очевидно, протосубтилин обладает наименьшей коллагеназной активностью и способствует получению желатина, содержащего высокомолекулярные белковые фракции.

Было изучено влияние продолжительности ферментативной экстракции на физико-химические свойства желатина из кожи трески. Экстракцию проводили под действием ферментного препарата протосубтилина ($C_{ФП}$ = 0,1 г/1 кг сырья) при нейтральных значениях pH водной фазы (pH 7,0 – 7,5) в течение 1 и 3 часов при температуре 40 ± 1 °С. По окончании экстракции смесь нагревали до 80 °С для инактивации фермента, фильтровали, фильтрат (раствор желатина) сушили в лиофильной сушилке. Химический анализ полученных образцов желатина показал высокое содержание белка– 89,9 – 93,8 % (Табл. 15).

Молекулярно-массовое распределение образцов желатина определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Показано, что с увеличением продолжительности ферментативной экстракции выход продукта повышается на 30 % (с 51 до 72 %). Однако, количество аминного азота, характеризующее накопление низкомолекулярных белковых фрагментов, увеличивается в 2 раза (с 0,37 до 0,75 % масс. соответственно), при этом среднемассовая молекулярная масса уменьшается с 110,4 кДа до 62,4 кДа (Рис. 12, Табл. 16). Очевидно, идет не только деструкция коллагена, но и гидролитическое расщепление пептидной цепи на низкомолекулярные фрагменты.

Таблица 15. Химический состав образцов желатина, полученных из кожи трески при различных условиях ферментативной экстракции ($C_{ФП}$=0,1 г/1 кг сырья).

Время экстракции, час	Влага, %	Общий азот, N_{OA}, %	Белок*, P, %	Зола, %	Аминный азот, N_{AA} , %	Выход, %
1	9,5 ± 0,5	16,2 ± 0,1	89,9 ± 0,5	-	0,37 ± 0,03	51 ± 1
3	5,5 ± 0,5	16,9 ± 0,1	93,8 ± 0,5	0,4 ± 0,1	0,75 ± 0,03	72 ± 1

* Массовую долю белка рассчитывали, как $P = N_{OA} \times 5{,}55$ (5,55 - коэффициент пересчета количества азота на коллаген) [ГОСТ 11293 – 89].

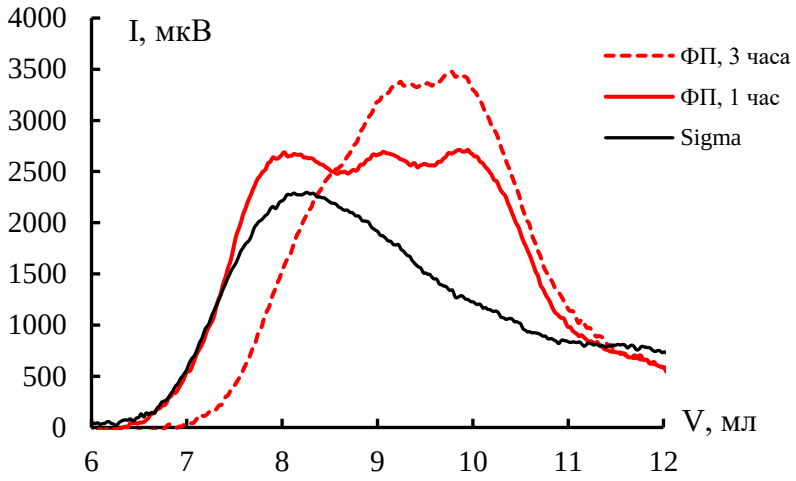

Рис. 12. Молекулярно-массовое распределение образцов желатина из кожи трески, полученных в результате ферментативной экстракции в течение 1 и 3 часов.

Таблица 16. Молекулярно-массовое распределение образцов желатина из кожи трески, полученных в результате ферментативной экстракции в течение 1 и 3 часов.

Время экстракции, час	M_{wf} , кДа	ω, % *	M_w, кДа **
1	161 100 80	19,3 73,7 7,0	110,4
3	112 46	24,9 75,1	62,4

M_{wf} , kDa – молекулярная масса фракции;
* ω, % – доля каждой фракции (определена с помощью распределения Гаусса);
** M_w, kDa – рассчитана по правилу аддитивности.

Определены технологические режимы кислотной экстракции необходимые для получения растворимого рыбного коллагена (желатина) с оптимальным выходом и высокими реологическими характеристиками готового продукта. Так, желатин, экстрагируемый в течение 3 часов при температуре 50 °С и при значениях $pH_{водн.фазы} = 5$ обладает лучшими реологическими свойствами, а также наиболее высокой температурой плавления [27], и может быть использован в качестве гелеобразователя при создании пищевых композиций.

Были получены две опытные партии желатина из кожи атлантической трески методом кислотной экстракции при pH 5; исследован их химический и элементный состав. Результаты испытаний представлены в Табл. 17, 18. Элементный состав полученного желатина определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) на спектрометре Elan-9000 DRC-e ("PerkinElmer Inc.", США). Анализ проводили в ФГБУН «Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева» ФИЦ КНЦ РАН.

Из Табл. 18 видно, что полученный желатин характеризуется высоким содержанием кальция и магния, а также ионов натрия и калия. Присутствие данных элементов оказывает влияние на структурные функции желатины и полисахаридов, а также на характер их взаимодействия между собой и с другими компонентами пищевых систем.

Дополнительная очистка желатина

Для очистки желатина от низкомолекулярных примесей и солей использовали метод диализа со сменой растворителя. Готовили раствор рыбного желатина с концентрацией 10 масс. %, помещали в мешок для диализа с размером пор 3,5 кДа. Проводили диализ в растворе ЭДТА (5 ммоль/л, pH = 7,8) в течение 3 часов. Повторяли процедуру со свежей порцией раствора ЭДТА. Затем желатин выдерживали в натрий-фосфатном буферном растворе (10 ммоль/л, pH = 7,4) в течение 2 часов. Далее желатин помещали в свежую порцию буферного раствора, и проводили диализ в течение 14 часов. Затем выдерживали желатин в деионизированной воде в течение 2 часов (операцию повторяли 3 раза). Диализ проводили при температуре 25±2 °С. Очищенный таким образом раствор высушивали в лиофильной сушилке при температуре не выше –50 °С и остаточном давлении не более 1 Па. Элементный состав очищенного желатина представлен в таблице 18.

Таблица 17. Химический состав полученных образцов желатина (метод кислотной экстракции, pH 5, T = 50 °C, τ = 3 час)

№ партии	Дата изготовления	Влага, %	Общий азот, N_{OA}, %	Белок*, P, %	Зола, %	Выход, %
1	19.05.2023	9,7 ± 0,1	15,7 ± 0,1	87,1 ± 0,5	3,6 ± 0,1	52 ± 1
2	19.10.2023	10,5 ± 0,9	13,6 ± 0,1	75,5 ± 0,5	14,1 ± 0,2	56 ± 2

Таблица 18. Элементный состав желатина, полученного из кожи трески (партия 1, дата изготовления 19.05.2023, Табл. 17) и того же образца, дополнительно очищенного

Элемент	ПДК*	Белоксодержащее сырье (кожа трески)	Желатин	Желатин, дополнительно очищенный
Содержание токсичных элементов, мг/кг				
Ртуть	1,0	0,0008	<0,01	<0,1
Кадмий	2,0	0,016	0,018	<0,1
Свинец	1,0	1,13	1,91	<0,1
Мышьяк	5,0	2,96		0,75
Цинк		28,6	8,62	35,9
Медь		4,02	2,22	2,12
Никель		0,68	1,05	1,75
Кобальт		0,06	0,06	0,013
Марганец		2,42	0,59	0,16
Хром		1,87	1,34	4,25
Содержание нетоксичных элементов, мг/кг				
Кальций			5441	428
Калий			1494	448
Натрий			761	1590
Магний			1090	11
Железо		65	86,3	16,6

* для всех видов рыбной продукции и мяса морских млекопитающих, в том числе сушеная продукция, Технический регламент Таможенного союза "О безопасности пищевой продукции" (ТР ТС 021/2011)

5. Состав и реологические свойства рыбного коллагена. Сравнение с коллагеном животного происхождения

Аминокислотный состав желатина, полученного кислотной экстракцией при pH 5 из кожи трески (партия 1, дата изготовления 19.05.2023, Табл. 17), представлен в Табл. 19.

Таблица 19. Аминокислотный состав (содержание аминокислот, г/100 г) белоксодержащего сырья, желатина, полученного при pH 5, и контрольного образца (производство Sigma).

Аминокислота	Кожа трески*	Желатин (pH 5)	Sigma
Глицин	3,3	18,5	18,6
Пролин	1,5	12,2	12,9
Гидроксипролин	-	7,5	9,6
Аспарагиновая кислота	1,3	5,6	5,6
Глутаминовая кислота	1,8	9,1	9,3
Серин	1,1	6,6	6,3
Гистидин	0,3	1,9	1,7
Треонин	0,5	2,7	2,6
Аргинин	1,8	7,7	7,6
Аланин	1,7	9,3	9,4
Таурин	-	3,7	2,9
Тирозин	0,2	1,0	0,8
Валин	0,5	2,1	2,1
Метионин	0,3	1,8	1,6
Изолейцин	0,4	1,6	1,5
Лейцин	0,7	2,9	2,8
Лизин	0,8	3,5	2,3
Фенилаланин	0,4	2,3	2.4

* - влажный образец (содержание влаги 73±2%, масс.)

Реологические свойства рыбного желатина типа А (два образца), полученного методом кислотной экстракции в рамках выполнения данной НИР (Мурманский арктический университет, МАУ) оценивали, изучая свойства гидрогелей желатина. Проведен сравнительный анализ полученных образцов рыбного желатина тип А с коммерческим образцом рыбного желатина из шкуры холодноводных рыб (производство Sigma), животным желатином типа А (Sigma) и животным желатином типа В (Sigma). Ниже приведена нумерация исследованных образцов:

1. желатин из свиных шкур Тип А, 90–110 Bloom, Sigma (Switzerland)
2. желатин из бычьи шкур Тип В, ~225 Bloom, Sigma (USA)
3. желатин из шкуры холодноводных рыб, Sigma (Canada)
4. желатин из шкур трески Тип А, МАУ (Россия) (партия 2, дата изготовления 19.10.2023, Табл. 17);
5. желатин из шкур трески, дополнительно очищенный, Тип А, МАУ (Россия) партия 2, дата изготовления 19.10.2023, Табл. 17, + дополнительная очистка диализом, стр. 72) Гидрогели желатина получены из растворов желатина ($C_Ж$ = 6.67%) при охлаждении до 4 ºС и термостатировании при 4 ºС в течение 20 ч.

Реологические характеристики гидрогелей всех образцов желатина исследованы в условиях сдвиговой деформации на модульном компактном реометре Physica MCR 302 (Anton Paar GmbH, Austria) с использованием измерительной системы конус–плоскость

CP50-1 (диаметр 50 мм, угол 1°, зазор между вершиной конуса и плоскостью 0.100 мм). Все реологические измерения гелей проведены при 4 °C, исключая эксперименты температурного сканирования.

Исследуемые гидрогели желатины проявляют свойства вязко-пластичных систем, которые при напряжениях сдвига выше предела текучести ($\sigma > \sigma_Y$) могут течь как любые другие жидкости [29,30]. В режиме установившегося течения с контролируемым напряжением σ (скоростью $\dot{\gamma}$) сдвига получены кривые течения в форме зависимостей эффективной вязкости от напряжения сдвига η(σ) (Рис. 13а) и напряжения сдвига от скорости сдвига σ($\dot{\gamma}$) (Рис. 13б) гидрогелей в области выше σ_Y. Все исследованные системы в условиях эксперимента проявляли неньютоновское поведение. С увеличением напряжения сдвига в пределах менее 1-го порядка эффективная вязкость уменьшается на 2 порядка (Рис. 13а). Показано, что кривые течения образцов гидрогелей желатины из свиных шкур Тип А (1), из бычьих шкур Тип В (2) и из шкур трески Тип А (МАУ) (4) лежат в одной области σ (и соответственно η). В области несколько меньших значений σ и η лежат кривые течения гидрогеля желатина из шкур трески, дополнительно очищенная, Тип А (МАУ) (5), тогда как кривые течения гидрогеля желатина из шкуры холодноводных рыб (Sigma) (3) лежат в области σ и η на 2 порядка ниже.

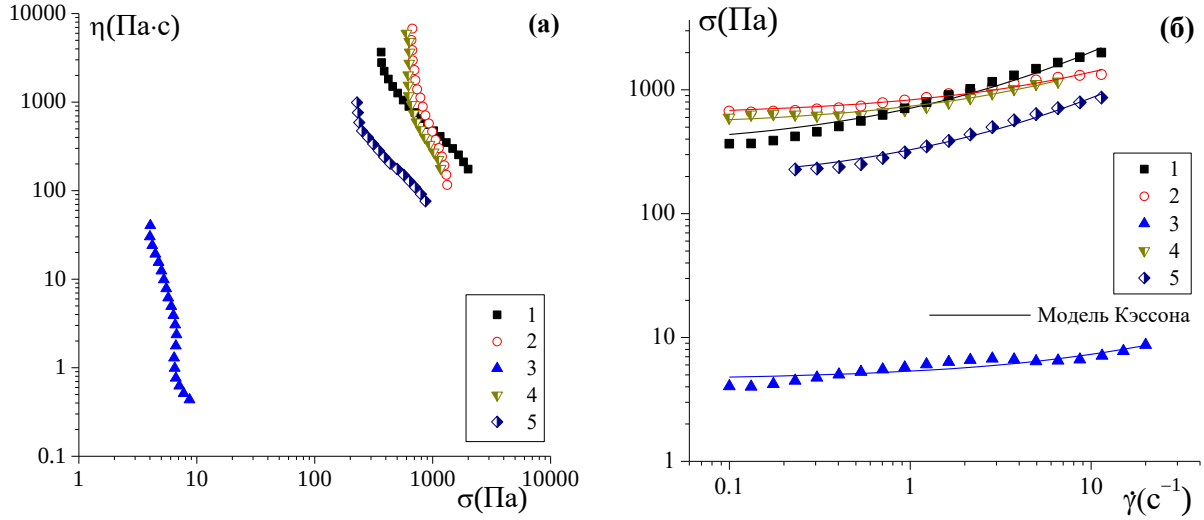

Рис. 13. Кривые течения η(σ) (а) and σ($\dot{\gamma}$) (б) гидрогелей желатины ($C_Ж$ = 6.67%) при 4.00 °C. Экспериментально полученные данные аппроксимированы реологической моделью Кэссона $\sqrt{\sigma} = \sqrt{\sigma_{Y,C}} + \sqrt{\eta_p \dot{\gamma}}$

Для получения расчётных значений предела текучести σ_Y гидрогелей использовали реологическую модель Кэссона [29]:

$$\sqrt{\sigma} = \sqrt{\sigma_{Y,C}} + \sqrt{\eta_p \dot{\gamma}},$$

где $\sigma_{Y,C}$ – предел текучести по Кэссону, η_p – пластическая вязкость. Коэффициент корреляции лежал в диапазоне r = 0.84–0.98 (Табл. 20).

На Рис. 13б представлены аппроксимационные кривые, рассчитанные по модели Кэссона, со схемой графической оценки предела текучести $\sigma_{Y,C}$ для образцов гидрогелей различных желатин. В Табл. 20 расчётов $\sigma_{Y,C}$ и η_p по модели Кэссона. Показано, что пределы текучести гелей желатина из свиных шкур (1), из бычьи шкур (2), из шкур трески (МАУ) (4) и из шкур трески, дополнительно очищенного (МАУ) (5) имеют значения порядка сотен Па, тогда как $\sigma_{Y,C}$ геля желатина из шкуры холодноводных рыб (Sigma) (3) равен всего 4.55 Па.

Рассматривая предел текучести как критерий прочности геля, можно сделать вывод, что желатин из бычьи шкур формирует наиболее прочный гидрогель ($\sigma_{Y,C}$ = 620 Па), соответственно желатин из шкуры холодноводных рыб (Sigma) – наименее прочный. Вместе с тем, гель желатина из шкур трески (МАУ) ($\sigma_{Y,C}$ = 505 Па) по прочности мало уступает гелю желатина из бычьи шкур и превышает прочность геля желатина из свиной кожи ($\sigma_{Y,C}$ = 331 Па). *Прочность геля желатины рыбной МАУ*, очищенной путём диализа значительно уменьшается ($\sigma_{Y,C}$ = 168 Па).

Таблица 20. Реологические параметры гидрогелей желатина, рассчитанные из модели Кэссона

Образец желатина	Предел текучести $\sigma_{Y,C}$, Па	Пластическая вязкость η_p, Па·с	*r*
(1) из свиных шкур Тип А, Sigma	331	71.5	0.959
(2) из бычьи шкур Тип В, Sigma	620	15.4	0.925
(3) из шкуры холодноводных рыб, Sigma	4.55	0.033	0.842
(4) из шкуры трески, МАУ	505	22.0	0.984
(5) из шкуры трески, дополнительно очищенная, МАУ	168	26.8	0.971

Рассчитанные значения пластической вязкости η_p в ряду четырёх желатин, формирующих «прочные» гели, возрастают в следующем порядке:

желатин из бычьи шкур Тип В (15.4 Па·с) → желатин из шкур трески Тип А (МАУ) (22.0 Па·с) → желатин из шкур трески, дополнительно очищенная, Тип А (МАУ) (26.8 Па·с) → желатин из свиных шкур Тип А (71.5 Па·с). Вязкость η_p геля желатина из шкуры холодноводных рыб (Sigma) имеет значение на 3 порядка ниже (0.033 Па·с). Необходимо заметить, что дополнительная очистка рыбной желатины путём диализа приводит к уменьшению предела текучести и к увеличению пластической вязкости геля.

Результаты динамических испытаний в режиме периодических колебаний гидрогелей желатины представлены на Рис. 14. При сопоставлении амплитудной зависимости модуля накопления $G'(\gamma)$ и модуля потерь $G''(\gamma)$ гидрогелей желатина (Рис. 14а) обнаружили, что для всех исследованных образцов в области линейной вязкоупругости G' на 1 – 2 порядка превышает G'', диссипативные потери малы, гидрогели ведут себя как упругие твёрдые тела. При достижении критической деформации γ^* происходит переход твёрдое тело→жидкость [3]. Наибольшие значения γ^* гидрогелей наблюдаются для желатина из свиных шкур и из бычьих шкур (1 и 2 – 420%), несколько меньшее значение показывает γ^* гидрогеля желатина из шкур трески (МАУ) (4 – 310%), который становится ещё меньше в случае рыбного желатина из кожи трески дополнительно очищенного (МАУ) (5 – 240%), самое низкое значение γ^* для желатин из шкуры холодноводных рыб, (Sigma) (3 – 180%).

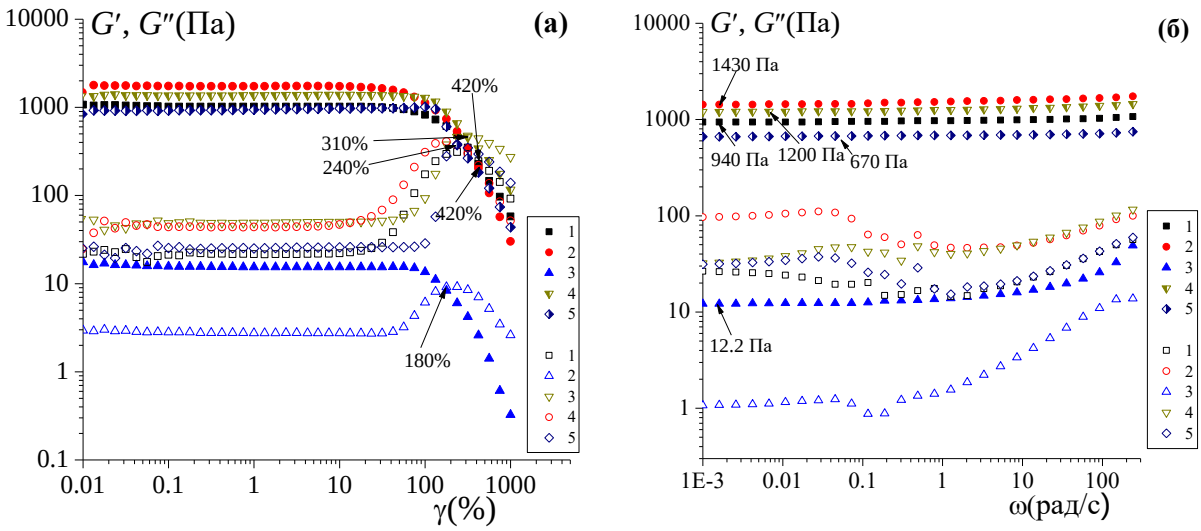

Рис. 14. Зависимость модуля накопления G' (закрашенные маркеры) и модуля потерь G'' (пустые маркеры) от амплитуды деформации γ при постоянной частоте f = 1 Гц (а) и от частоты ω при постоянной амплитуде γ = 1% (б) гидрогелей желатины ($C_Ж$ = 6.67%) при 4.00 °C

Частотные зависимости модуля накопления $G'(\omega)$ и модуля потерь $G''(\omega)$ (Рис. 14а) получены в линейной области (γ = 1%) (Рис. 14б). Модуль потерь G'' для всех исследованных образцов устойчиво возрастает в области ω > 1 рад/с, однако вплоть до последнего исследованного значения ω (240 рад/с) не превышает G'. Таким образом, все исследованные гидрогели демонстрируют твёрдообразное реологическое поведение, типичное для физических гелей в области напряжений до предела текучести σ_Y [31,32]. Для гидрогелей желатина из свиных шкур Тип А (1), из бычьи шкур Тип В (2), из шкур трески Тип А (МАУ) (4) и желатина из шкур трески, дополнительно очищенного, Тип А (МАУ) (5) зависимости $G'(\omega)$ демонстрируют практически постоянные значения модуля накопления G' (модуль на плато G'_{pl}) во всём исследованном диапазоне ω (от 0.001 до 240 рад/с). При этом G'_{pl} геля желатина из шкуры холодноводных рыб (Sigma) (12.2 Па) ниже аналогичного параметра для гелей желатина других образцов.

На Рис. 15 представлена амплитудная зависимость модуля накопления с развёрткой по напряжению сдвига $G'(\sigma)$ гидрогелей желатины. Данную зависимость используют для оценки предела текучести σ_Y [33,34], как напряжения, при котором наступает сдвиговое разжижение, и система переходит из области линейной в область нелинейной вязкоупругости. Известно, что значение предела текучести сильно зависит от процедуры его оценки [29,35]. Полученные по данным, представленным на Рис. 15, значения σ_Y исследованных образцов отличаются (для желатина из шкур трески, дополнительно очищенного, Тип А (МАУ) – весьма существенно) от значений $\sigma_{Y,C}$, полученных путём аппроксимации кривых течения (см. Рис. 13б) моделью Кэссона (см. Таблицу 20).

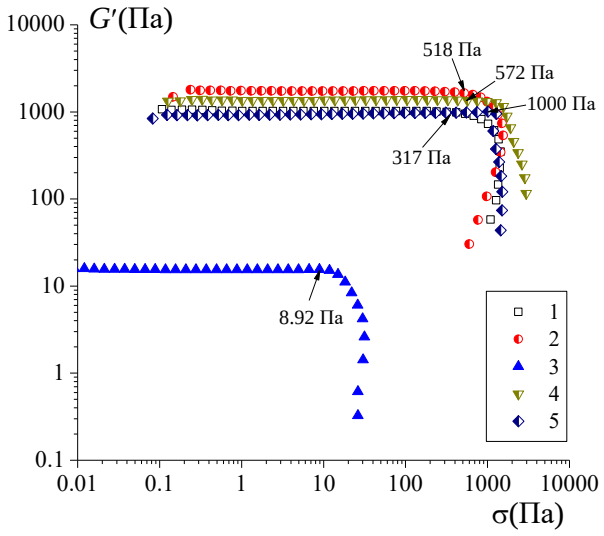

Рис. 15. Зависимость модуля накопления G' от напряжения сдвига при постоянной частоте f = 1 Гц гидрогелей желатины ($C_Ж$ = 6.67%) при 4.00 °C

Золь–гель переход желатинсодержащих водных систем является хорошо изученным термообратимым физическим процессом с разработанной методологией исследования [36,37]. На Рис. 16 представлены температурные зависимости модуля накопления $G'(t)$ и модуля потерь $G''(t)$ гидрогелей желатины. Измерения проводили в режиме нагрева. В этом случае точку пересечения температурных зависимостей $G'(t) = G'(t)$ рассматривают как температуру гель→золь перехода, иначе говоря, точку плавления гидрогеля t_m, которую принимают в качестве характеристики термической устойчивости гидрогеля [31,37,38]. Обнаружено, что значения t_m гидрогелей исследованных образцов желатин возрастают в следующем ряду:

желатин из шкуры холодноводных рыб Тип А (Sigma) (3, 10.5 ºC) → желатин из шкур трески (МАУ) Тип А (4, 15.8 ºC) → желатин из шкур трески, дополнительно очищенный Тип А (МАУ) (5, 23.3 ºC) → желатин из свиных шкур Тип А (1, 28.8 ºC) → желатин из бычьи шкур Тип В (2, 31.3 ºC).

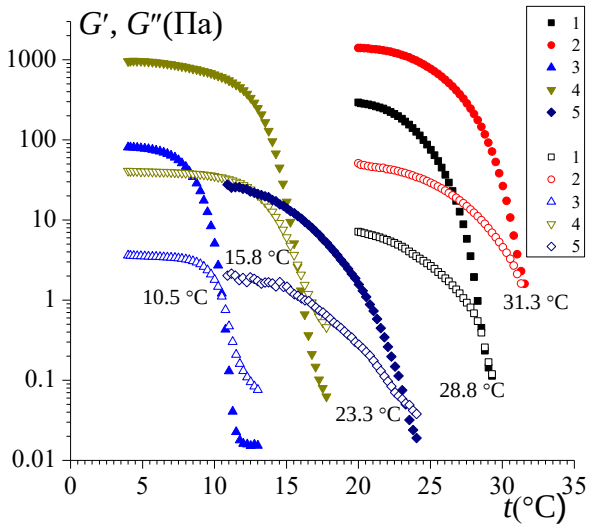

Рис. 16. Зависимость модуля накопления G' (Закрашенные маркеры) и модуля потерь G'' (пустые маркеры) от температуры t при постоянной частоте f = 1 Гц и постоянной амплитуде деформации γ = 1% гидрогелей желатины ($C_Ж$ = 6.67%) в режиме нагрева. Скорость нагрева 1 °C/мин

Таким образом, анализ результатов проведённых реологических исследований показывает, что наиболее прочными и упругими являются гидрогели, сформированные из образцов желатина из бычьи шкур Тип В, из свиных шкур Тип А, а также – желатина из шкур трески Тип А (МАУ). Дополнительная очистка рыбного желатина (МАУ) путём диализа приводит к уменьшению прочности и упругости гидрогеля, однако увеличивает температуру его плавления, приближая её к t_m гидрогеля из млекопитающих. Гидрогель, сформированный из желатина, полученного из шкур холодноводных рыб (Sigma), по прочности, упругости и температуре плавления значительно уступает гидрогелям из желатина, полученного в МАУ из шкур трески.

6. Разработка технологии получения углеводных биополимеров: хитозана из отходов переработки крабов Северных морей и альгината натрия из растительных морских гидробионтов

Хитозан

Природные полисахариды представляют собой высокомолекулярные соединения, построенные из элементарных звеньев моносахаридов, соединенных между собой гликозидными связями. Значительный интерес к полимерам природного происхождения – хитину и хитозану объясняется уникальным комплексом физико-химических свойств этих полисахаридов и широким спектром их биологической активности. В России источником хитинсодержащего сырья являются промысловые крабы на Дальнем Востоке, северная креветка и акклиматизированный в Баренцевом море камчатский краб. Основным промышленным методом получения хитина и хитозана является химический способ переработки панциря ракообразных.

Химический гидролиз хитина и хитозана (как кислотный, так и щелочной) заключается в расщеплении ацетамидных и гликозидных связей, что приводит к процессам деацетилирования (расщепления ацетамидных связей) и деструкции (расщепления гликозидных связей). Расщепление гликозидных связей приводит к уменьшению молекулярной массы полисахарида.

Процесс получения хитозана из хитинсодержащего сырья (панцирей ракообразных) состоит из двух этапов: выделение хитина и его последующее щелочное деацетилирование.

Традиционные схемы получения хитина включают стадии (Рис. 17):

- депротеинизацию водным раствором щелочи – растворение белков и отделение их раствора путем фильтрования или декантации;
- деминерализацию растворами кислот – растворение и отделение минеральных солей;
- обезжиривание – растворение и отделение липидов, каротиноидов и др.
- сушку готового хитина.

Важнейшим промышленным способом получения хитозана является гетерогенное щелочное деацетилирование хитина. Гетерогенный процесс деацетилирования имеет преимущества по сравнению с гомогенными процессами. В условиях гетерогенного деацетилирования технологически упрощаются операции отделения целевых компонентов от растворимых примесей, таких как белки, липиды, минеральные соли.

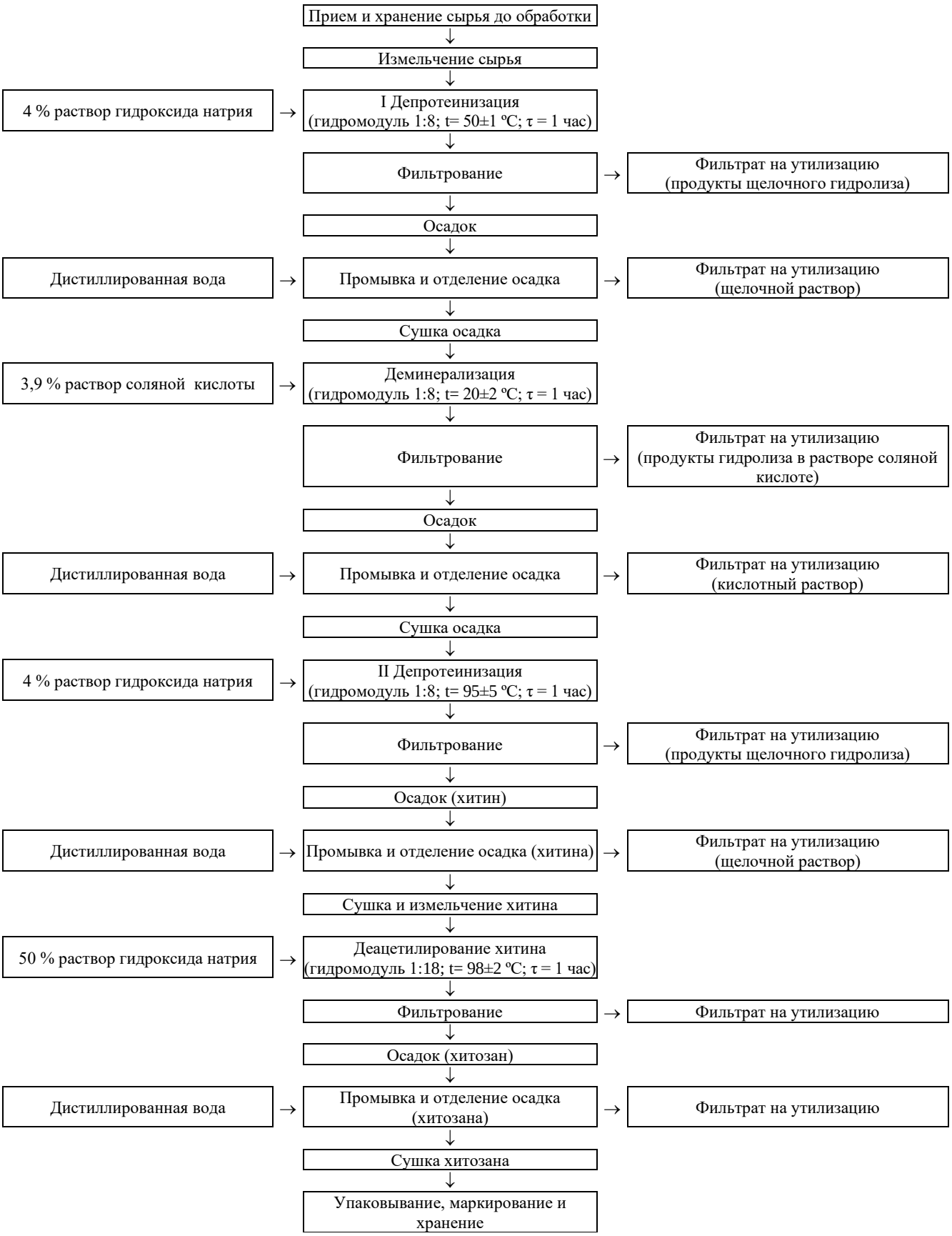

Рис. 17. Технологическая схема получения хитозана из хитинсодержащего сырья.

Хитозан получали следующим образом (Рис. 17):

1. Депротеинизация. Измельченные сухие панцири ракообразных смешивали с 4 % (масс.) раствором гидроксида натрия в массовом соотношении 1:8, нагревали до температуры 50±1 ^{0}C и выдерживали при постоянном перемешивании в течение 1 часа. Затем депротеинизированный панцирь (осадок) отделяли от щелочного раствора с помощью фильтрации и направляли на промывку. Промывали осадок горячей дистиллированной водой (t=80 – 85 ^{0}C) 3 – 4 раза, до значений pH промывной воды не более 8,0 и сушили при комнатной температуре. Сухой осадок направляли на деминерализацию.

2. Деминерализация. Сухой промытый панцирь после депротеинизации смешивали с 3,9 % (масс.) раствором соляной кислоты в массовом соотношении 1:8 и выдерживали при температуре не выше 25 ^{0}C в течение 1 часа при постоянном перемешивании, затем с помощью фильтрации отделяли осадок, промывали его холодной дистиллированной водой (t=15 – 25 ^{0}C) до значений pH промывной воды не ниже 5,5 и сушили при комнатной температуре. Сухой осадок направляли на депротеинизацию.

3. Депротеинизация 2. Высушенный после деминерализации панцирь смешивали с 4 % (масс.) раствором гидроксида натрия в массовом соотношении 1:8, нагревали до температуры 95±5 ^{0}C и выдерживали при постоянном перемешивании в течение 1 часа. Затем депротеинизированный панцирь (хитин) отделяли от щелочного раствора с помощью фильтрации и промывали горячей дистиллированной водой (t=80 – 85 ^{0}C) 3 – 4 раза, до значений pH промывной воды не более 8,0. Промытый хитин сушили при комнатной температуре и направляли на получение хитозана (стадия деацетилирования).

4. Деацетилирование хитина проводили в течение 1 часа при температуре 98±2 ^{0}C в 50 % (масс.) растворе гидроксида натрия (соотношение масс хитина и раствора NaOH = 1:18). Хитин после стадии деацетилирования (хитозан) отделяли от щелочного раствора и промывали горячей дистиллированной водой (t=80 – 85 ^{0}C) 5 – 6 раз, до значений pH промывной воды не более 8,0. Промытый осадок (хитозан) сушили при комнатной температуре.

При получении хитина/хитозана оптимальное соотношение твердой и жидкой фазы (гидромодуль) был подобран опытным путем и определялся степенью измельчения, способностью сырья к комкованию, скоростью фильтрования. Гидромодуль позволяет получить однородную смесь, обеспечивающую хорошее перемешивание и последующее отделение твердой фазы от раствора. При меньшем количестве жидкой фазы реакционная смесь оказывается высоко вязкой, что вызывает сложности при смешивании реагентов, нарушает равномерность депротеинизации по объему реакционной смеси.

Из литературных данных известно, что увеличение температуры и продолжительности процесса щелочного деацетилирования приводит к снижению молекулярной массы полисахарида, что влияет на дальнейшее применение хитозана [39]. Высокомолекулярный хитозан используется в медицинских целях, в сельском хозяйстве, для производства продуктов питания и др. Низкомолекулярные хитозаны с высокой степенью деацетилирования характеризуются лучшей растворимостью и значительно более высокой биологической активностью по сравнению с высокомолекулярными хитозанами.

Было изучено влияние продолжительности процесса щелочного деацетилирования на функциональные свойства хитозана. Образцы хитозана были получены из креветочного хитина (Табл. 21). Физико-химические свойства хитозана определяли по стандартным методикам. Содержание влаги в образцах определяли после их высушивания до постоянной массы при t=105±5 ºC; минеральные вещества – методом сжигания образцов в муфельной

мечи при t=700±10 °C; степень деацетилирования (СД, %) – методом потенциометрического титрования [40].

Средневязкостную молекулярную массу (ММ, кДа) (Табл. 21) образцов хитозана с разной степенью деацетилирования определяли вискозиметрическим методом по уравнению Марка–Куна–Хаувинка [41]. В качестве растворителя хитозана использовали 0,334 М CH_3OOH/0,3 М NaCl, растворяли при 21 ºС в течение 24 ч.

Вязкость растворов хитозана и растворителя определяли методом капиллярной вискозиметрии по времени истечения *t* (с) жидкости в капилляре при температуре 21.00 ºС. Использовали стеклянный вискозиметр ВПЖ-2М с диаметром капилляра 0,56 мм. Постоянная вискозиметра K = 0.011095 мм^2/с^2.

Кинематическую вязкость растворов хитозана ν (мм^2/с) рассчитывали по формуле:

$$\nu = Kt.$$

Относительную (related) η_{rel}, удельную (specific) η_{sp} и приведённую (reduced) η_{red} (100 см^3/г) вязкости растворов хитозана рассчитывали, используя следующие соотношения [42]:

$$\eta_{rel} = \frac{t}{t_0},\ \eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0} = \eta_{rel} - 1,\ \eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C_x},$$

где t_0 – время истечения растворителя (с), C_x– концентрация хитозана в растворе (г/100 см^3).

Зависимость η_{red} от C_x аппроксимировали линейным уравнением Хаггинса [43]:

$$\eta_{red} = [\eta] + k_\eta [\eta]^2 C_x,$$

где $[\eta]$– характеристическая вязкость (intrinsic viscosity, $[\eta] = (\eta_{red})_{Cx \to 0}$ (100 см^3/г); k_η – вискозиметрическая константа Хаггинса. Рассчитанные значения константы представлены в Табл. 21.

Для определения средневязкостной молекулярной массы $\overline{M}_\eta$ хитозана использовали уравнение Марка–Куна–Хаувинка [41]:

$$[\eta] = 3.41 \cdot 10^{-5} \overline{M}_\eta^{\,1.02}.$$

Условия эксперимента: растворитель – 0.334М HAc/0.3М NaCl, 21.00 °C.

Вискозиметрически определённый эффективный радиус клубка макромолекулы хитозана (Табл. 1) при экстраполяции к нулевой концентрации (т.е. при бесконечном разбавлении) $R^v_{ef,\infty}$ рассчитывали по формуле [43]:

$$R^v_{ef,\infty} = \sqrt[3]{\frac{3}{10\pi}\frac{[\eta]\overline{M}_\eta}{N_A}}.$$

Таблица 21. Влияние времени деацетилирования на физико-химические свойства хитозана, полученного из креветочного хитина.

Образец	Время деацетилирования, час	Физико-химические свойства						Выход хитозана, %
		Влага, %	Зола, %	ММ, кДа	СД, %	k_η	$R^v_{ef,\infty}$ нм	
Хтз1	1	10,7±0,1	0,78±0,12	201,0	88,5±0,9	0.581	30.3	26,6±1,0
Хтз2	2	10,8±0,1	0,20±0,02	157,0	97,4±0,6	0.432	25.7	24,5±1,0
Хтз3	3	10,7±0,1	0,20±0,02	130,0	98,4±0,1	1.010	22.6	-
Хтз4	4	11,3±0,1	0,25±0,05	51,5	98,0±0,6	0.324	12.1	-

Установлено, в процессе гетерогенного деацетилирования хитина и хитозана щелочью при t=98±2°C более одного часа происходит деструкция макромолекул полисахарида, что приводит к снижению молекулярной массы на 75% (с 201 кДа до 51,5кДа). С увеличением продолжительности деацетилирования (более 3 часов) скорость деструкции возрастает.

Исследованы реологические свойства растворов хитозана. Образцы хитозан с разной степенью деацетилирования и разной молекулярной массой растворяли в 0.334М НАс при 21 ºС в течение 24 ч, затем выдерживали при 4 ºС в течение 24 ч. Концентрация растворов $C_{Хтз}$ = 1 г/100 см^3. Кривые течения и модули упругости исследованных образцов приведены на Рис. 18, 19. На Рис. 18 и 19 использованы следующие обозначения для образцов хитозана:

1 – № партии: 1, дата изготовления 17.10.2023, СД = 93,3 ММ = 125,0 кДа (Табл. 24, раздел 7)

2 – Хтз1, СД = 88,5%, ММ = 201,0 кДа (Табл. 1)

3 – Хтз1, СД = 97,4%, ММ = 157,0 кДа (Табл. 1)

4 – Хтз1, СД = 98,4%, ММ = 130,0 кДа (Табл. 1)

5 – Хтз1, СД = 98,0%, ММ = 51,5 кДа (Табл. 1)

6 – № партии: 2, дата изготовления 13.11.2023, СД = 95,1 ММ = 99,9 кДа (Табл. 24, раздел 7)

Реологические характеристики растворов всех образцов исследованы в условиях сдвиговой деформации на модульном компактном реометре Physica MCR 302 (Anton Paar GmbH, Austria) с использованием измерительной системы конус–плоскость CP50-1 (диаметр 50 мм, угол 1º, зазор между вершиной конуса и плоскостью 0.100 мм).

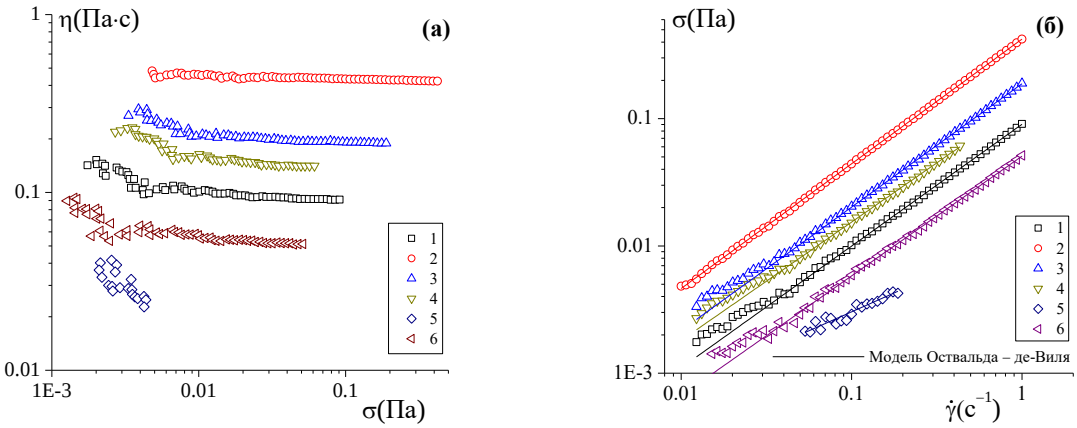

Рис. 18. Кривые течения η(σ) (а) and σ($\dot{\gamma}$) (б) растворов образцов хитозана 1–6. C_x = 1 г/100 см^3, 4.00 °C.

Экспериментально полученные данные (Рис. 18б) с высокими значениями коэффициента корреляции *r* аппроксимированы реологической моделью Оствальда–де-Виля:

$$\sigma = K\dot{\gamma}^n,$$

где *K* – коэффициент консистенции, *n* – индекс течения.

Для растворов хитозана образцов (1–4 и 6) значение *n* практически рано единице, что свидетельствует о ньютоновских свойствах исследованных растворов. Исключение

составляет раствор низкомолекулярного образца (5), для которого n = 0,594, что свидетельствует о его псевдопластических свойствах.

При сопоставлении амплитудной зависимости модуля накопления $G'(\gamma)$ и модуля потерь $G''(\gamma)$ растворов хитозана (Рис. 19а) показано, что для растворов всех исследованных образцов хитозана G'' на 1–2 порядка превышает G'. Зависимости $G'(\gamma)$ для образцов (1) и (6) снять не удалось.

Модуль потерь G'' превышает модуль накопления G' во всей исследуемой области ω для всех растворов образцов хитозана (Рис. 19б), что характерно для жидкостей. Наибольшие значения G' и G'' как в амплитудной, так и в частотной зависимости продемонстрировал образец (2), характеризующийся наибольшей молекулярной массой.

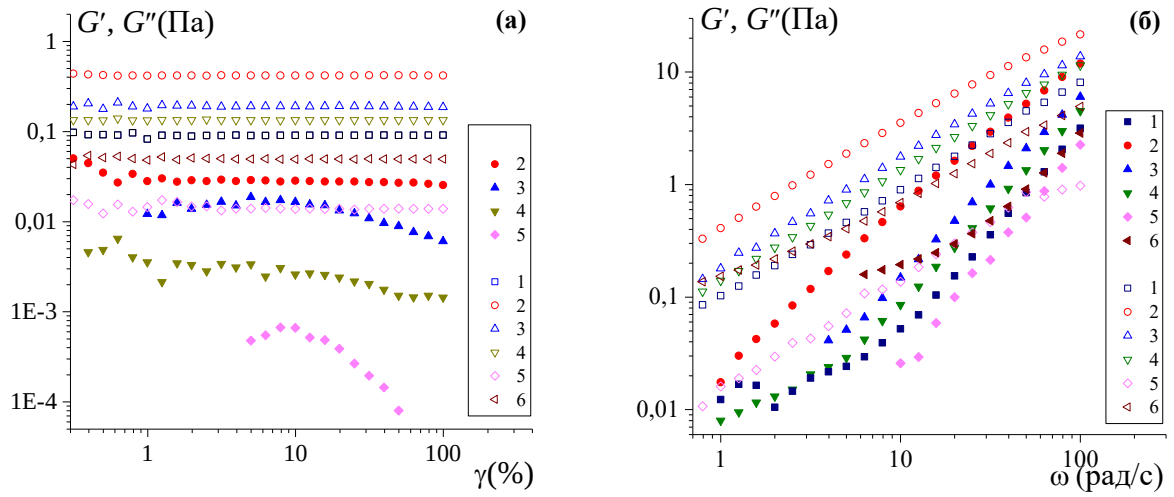

Рис. 19. Зависимость модуля накопления G' (закрашенные маркеры) и модуля потерь G'' (пустые маркеры) от амплитуды деформации γ при постоянной частоте f = 1 Гц (а) и от частоты ω при постоянной амплитуде γ = 1% (б) растворов образцов хитозана 1–6. C_x = 1 г/100 см^3, 4.00 °С.

Альгинат натрия

В качестве сырья для получения альгината натрия использовали бурые водоросли Белого моря вида *Fucus vesiculosus* (фукус пузырчатый). Район сбора: литораль губы Малая Питкуля, Мурманская область, Кандалакшский район. Дата сбора: 25 июня 2023 года.

Подготовка сырья: свежесобранные водоросли очищали от песка, моллюсков и прочих примесей, промывали в проточной воде, высушивали на воздухе при температуре 25±2 °С в течение 3 суток. Высушенные водоросли измельчали на лабораторной мельнице в порошок и хранили при комнатной температуре в герметичной таре. Содержание влаги в высушенных водорослях – 12,4±0,5 %, содержание золы – 1,3±0,1 %.

С целью повышения эффективности и оптимизации технологических операций при получении альгината натрия было исследовано влияние условий получения (температура и время экстракции, тип осадителя) на выход, реологические и органолептические свойства продукта. Способ получения альгината натрия включает в себя следующие основные стадии: обесцвечивание водорослей, экстракция, фильтрация, центрифугирование, осаждение и сушка. Общая технологическая схема получения альгината натрия представлена на Рис. 20.

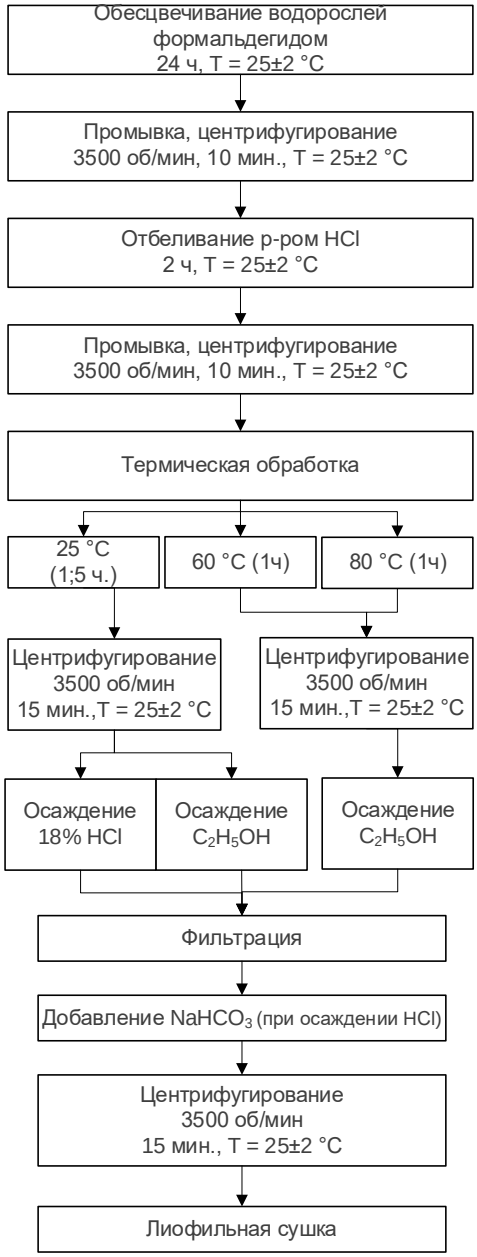

Рис. 20. Общая схема получения альгината натрия.

Для удаления фенольных соединений и бурого пигмента высушенные и измельченные водоросли обрабатывали раствором формальдегида с концентрацией 2 об. % (соотношение водоросли:формальдегид = 1:4 по массе) при постоянном перемешивании в течение 24 часов при температуре 25±2 °C. Затем обработанные водоросли 3 раза промывали дистиллированной водой и центрифугировали на медицинской центрифуге РС-6МЦ (Дастан, Россия) в течение 15 минут со скоростью 3500 об/мин при температуре 25±2 °C для отделения жидкости. Далее проводили обработку водорослей 0,2 М раствором HCl (соотношение водоросли:HCl =1:4 по массе) при постоянном помешивании в течение 2 часов при температуре 25±2 °C. Обработанные водоросли 3 раза промывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH и центрифугировали на медицинской центрифуге РС-6МЦ (Дастан, Россия) в течение 15 минут со скоростью 3500 об/мин при температуре 25±2 °C.

Обработанные водоросли смешивали с 2 %-ным раствором Na_2CO_3 в соотношении 1:4 по массе. Для изучения влияния температуры получения альгината натрия на выход и свойства продукта проводили экстракцию при постоянном перемешивании в течение 1 часа при различных температурах: 25, 60 и 80 °С. Для изучения влияния времени получения альгината натрия также проводили экстракцию в течение 5 часов при температуре 25 °С. По окончании экстракции полученную смесь фильтровали через слой марлевой ткани, осадок от фильтрации направляли на утилизацию. Для полного удаления мелких частиц водорослей полученный раствор центрифугировали на медицинской центрифуге РС-6МЦ (Дастан, Россия) в течение 15 минут со скоростью 3500 об/мин при температуре 25±2 °С.

Далее проводили осаждение альгината натрия из полученного раствора с использованием HCl и $NaHCO_3$ (1), и C_2H_5OH (2).

(1) К фильтрату по каплям добавляли 18 %-ный раствор HCl до значений pH = 1–3, в результате чего наблюдалось образование неоднородного геля. Полученный гель фильтровали через слой капроновой ткани. Затем к полученному гелю добавляли порошок $NaHCO_3$ до достижения нейтрального значения pH = 7, при этом наблюдалось разжижение геля. Полученный раствор сушили в лиофильной сушилке FreeZone («Labconco», США) при температуре -50 °С и остаточном давлении 2,4–2,6 Па.

(2) К фильтрату добавляли 95 %-ный раствор этанола в соотношении фильтрат:этанол = 1:1 при постоянном перемешивании. В результате наблюдалось осаждение альгината натрия в виде тонких волокон. Полученный альгинат натрия отфильтровывали через слой капроновой ткани, после чего сушили в лиофильной сушилке FreeZone («Labconco», США) при температуре -50 °С и остаточном давлении 2,4–2,6 Па.

В Табл. 22 приведены значения выхода продукта и его органолептические характеристики в зависимости от условий получения. При увеличении температуры от 25 до 80 °С выход продукта увеличивается с 4 до 20 % от массы сухого сырья, однако при этом наблюдается ухудшение органолептических показателей – изменение цвета от светло-бежевого до коричневого. Показано, что тип используемого осадителя также оказывает влияние на внешний вид и выход продукта. При использовании в качестве досадителя соляной кислоты выход продукта увеличивается в два раза, однако при использовании спирта внешний вид продукта оказывается наиболее приближенным к коммерческим образцам альгината натрия. Образец светло-бежевого цвета может найти большее количество применений при производстве пищевых продуктов, не вызывая окрашивания пищевой продукции.

Таблица 22. Выход и органолептические свойства образцов альгината натрия.

	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4	Образец 5	Образец 6
Условия получения	Температура экстракции, °С.					
	25	25	60	80	25	25
	Время экстракции, ч					
	1	5	1	1	1	5
	Осадитель					
	C_2H_5OH				HCl	
Цвет	Светло-бежевый	Светло-коричневый	Коричневый	Коричневый	Бежевый	Светло-коричневый
Выход %	3,7	3,	8,5	19,7	8,0	3,6

Определены физико-химические свойства альгината натрия (Табл. 23). Содержание влаги и золы, вязкость 1 %-го раствора определяли в соответствии с ГОСТ 26185-84 «Водоросли морские, травы морские и продукты их переработки. Методы анализа» [44]. Определение средневязкостной молекулярной массы проводили методом капиллярной вискозиметрии. Значение молекулярной массы рассчитывали с использованием уравнения Марка-Куна-Хаувинка: $[\eta]=K\cdot M^{\alpha}$; где $[\eta]$ – характеристическая вязкость; K и α – константы, зависящие от природы растворителя и полимера [45].

Таблица 23. Физико-химические свойства альгината натрия.

Показатель	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4	Образец 5	Образец 6
Влага, %	15,8	15,9	13,0	9,3	16,4	12,4
Зола, %	29,3	27,1	29,8	30,3	69,6	52,2
Вязкость (1% р-р), Па·с	96,4	5,2	71,8	65,0	7,1	28,9
Средневязкостная молекулярная масса, кДа	212	29	176	167	31	57

Показано, что увеличение температуры экстракции от 25 до 80 °С приводит к снижению средневязкостной молекулярной массы с 212 до 167 кДа и, как следствие, к снижению вязкости растворов биополимера. Увеличение времени экстракции с 1 до 5 часов также приводит к снижению молекулярной массы и вязкости (Табл. 2).

Установлено, что при использовании этанола для осаждения альгината натрия содержание золы в среднем составляет 30 %. При осаждении соляной кислотой содержание золы увеличивается практически в два раза и составляет порядка 60 %; такое содержание золы не соответствует требованиям ГОСТ [44]. Для образцов, осажденных соляной кислотой, характерны более низкие значения вязкости и молекулярной массы, следовательно использование соляной кислоты для осаждения альгината натрия является нецелесообразным.

Полученные образцы альгината натрия исследовали методом инфракрасной Фурье-спектроскопии. Спектры поглощения регистрировали с использованием инфракрасного спектрометра с Фурье-преобразованием IRTracer-100 (Shimadzu, Япония) в диапазоне частот 4000-800 $см^{-1}$ (количество сканирований – 250).

ИК-спектры (Рис. 21) полученных образцов альгината натрия демонстрируют широкую полосу поглощения в диапазоне волновых чисел 3430-3380 $см^{-1}$, соответствующую валентным колебаниям гидроксильных групп. Полосы поглощения в области 1610 $см^{-1}$, 1416 $см^{-1}$, отвечают валентным колебаниям асимметричных и симметричных карбоксильных групп. Кроме того, наблюдается наличие полос поглощения в области 1300 $см^{-1}$ (валентные колебания С-О), 1092 и 1032 $см^{-1}$ (колебания С-О и СО-С групп в маннуроновой и гулуроновой единицах, соответственно) и 820 $см^{-1}$ (колебания С-О групп в α-конфигурации гулуроновой единицы). Основные полосы поглощения на спектрах полученных образцов альгината натрия соответствуют полосам в спектре коммерческого образца Sigma.

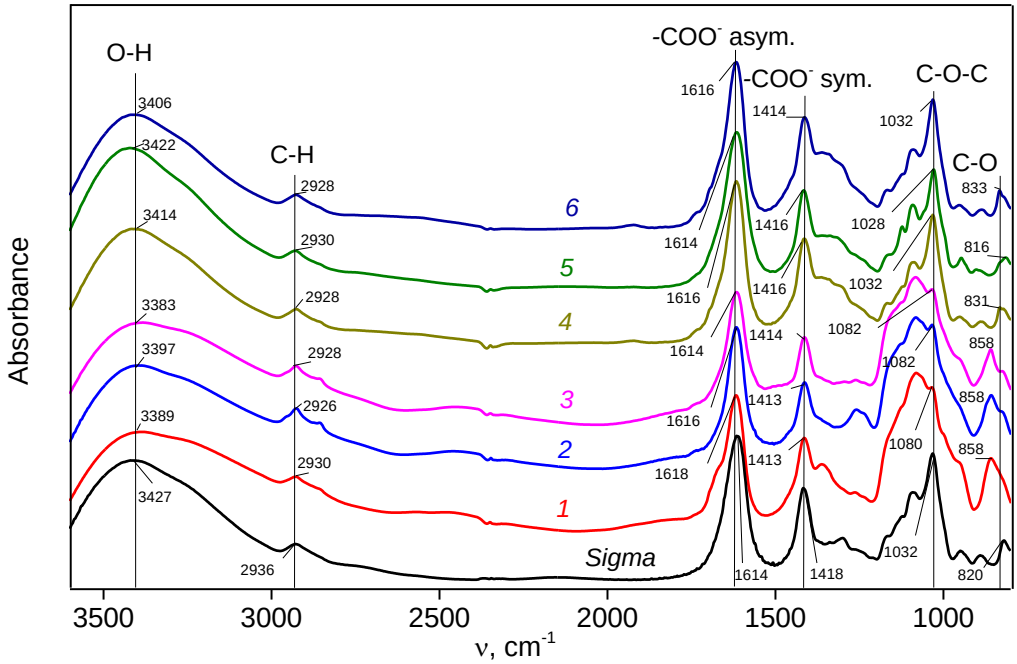

Рис. 21. ИК-спектры поглощения образцов альгината натрия и коммерческого образца из бурых водорослей Sigma.

Таким образом, наиболее высокими реологическими и органолептическими характеристиками обладает образец альгината натрия, полученный при температуре и времени экстракции 25 °С и 1 час соответственно, осадитель – этанол.

7. Изготовление опытных партий полисахаридов: хитозана и альгината натрия. Оптимизации технологических операций

Хитозан

Физико-химические свойства хитозана – молекулярная масса и степень деацетилирования зависят не только от условий получения, но и от свойств исходного хитина. Были получены две опытные партии хитозана из панцирей северной креветки и панцирей камчатского краба и изучены их физико-химические свойства (Табл. 24). Молекулярная масса (ММ) и эффективный радиус ($R^{v}_{ef,\infty}$) клубка макромолекулы в предельно разбавленном растворе определены вискозиметрическим методом. (см. Раздел 6).

При получении опытной партии хитозана измельченный хитин смешивали с 50%, масс. раствором гидроксида натрия в массовом соотношении 1:18, смесь тщательно перемешивали и нагревали до температуры 98 °С. Процесс деацетилирования проводили при постоянном перемешивании и температуре 98±2 °С в течение 3 часов. Затем полученный хитозан отделяли от щелочного раствора и промывали горячей дистиллированной водой (t=80 – 85 ^{0}С) 5 – 6 раз, до значений pH промывной воды не более 8,0. Промытый осадок (хитозан) сушили при комнатной температуре.

Таблица 24. Физико-химические свойства опытных партий хитозана.

№ партии	Дата изготовления	Сырье	Физико-химические свойства					Выход хитозана, %
			Влага, %	Зола, %	ММ, кДа	СД, %	$R^{v}_{ef,\infty}$ нм	
1	17.10.2023	Панцирь северной креветки	10,3±0,1	0,42±0,10	125,0	93,3±0,5	22,0	24,5±1,0
2	13.11.2023	Панцирь камчатского краба	9,6±0,2	1,10±0,05	99,9	95,1±0,4	18,9	20,5±1,0

Альгинат натрия

Было показано, что время и температура экстракции, а также использование различных осадителей позволяет регулировать выход, вязкость, молекулярно-массовые и органолептические характеристики альгината натрия. Для сокращения длительности технологического процесса стадию центрифугирования водорослей после обесцвечивания заменили на промывание водорослей дистиллированной водой в количестве 5 раз. Принципиальная схема получения альгината натрия представлена на Рис. 22.

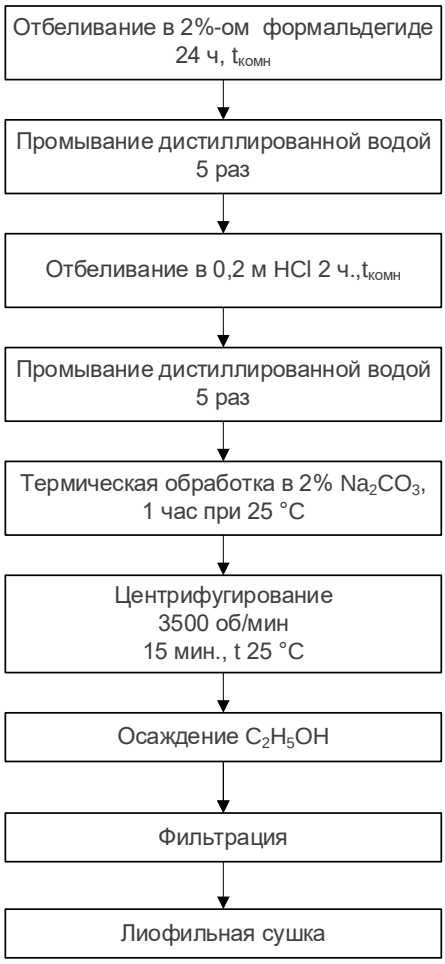

Рис. 22. Схема получения альгината натрия при 25 °C.

Для удаления фенольных соединений и бурого пигмента высушенные и измельченные водоросли обрабатывали раствором формальдегида с концентрацией 2 об. % (соотношение водоросли:формальдегид = 1:4 по массе) при постоянном перемешивании в течение 24 часов при температуре 25±2 °С. Затем обработанные водоросли 5 раз промывали дистиллированной водой и фильтровали через слой капроновой ткани. Далее проводили обработку водорослей 0,2 М раствором HCl (соотношение водоросли:HCl =1:4 по массе) при постоянном помешивании в течение 2 часов при температуре 25±2 °С. Обработанные водоросли 5 раз промывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH и фильтровали через слой капроновой ткани.

Обработанные водоросли смешивали с 2 %-ным раствором Na_2CO_3 в соотношении 1:4 по массе. Проводили экстракцию при постоянном перемешивании в течение 1 часа при температуре 25 °С. По окончании экстракции полученную смесь фильтровали через слой марлевой ткани, осадок от фильтрации направляли на утилизацию. Для полного удаления мелких частиц водорослей полученный раствор центрифугировали на медицинской центрифуге РС-6МЦ (Дастан, Россия) в течение 15 минут со скоростью 3500 об/мин при температуре 25±2 °С. Для осаждения альгината натрия к фильтрату добавляли 95 %-ный раствор этанола в соотношении фильтрат:этанол = 1:1 при постоянном перемешивании. Полученный альгинат натрия отфильтровывали через слой капроновой ткани, после чего сушили в лиофильной сушилке BK-FD10T (BioBase, Китай) при температуре не выше –50 °С и остаточном давлении не более 1 Па.

Было показано, что замена стадии центрифугирования на пятикратную промывку дистиллированной водой и фильтрацию через слой капроновой ткани после обесцвечивания водорослей не приводит к ухудшению физико-химических свойств альгината натрия (Табл. 25). При этом процесс получения альгината натрия сокращается на 1,5-2 часа.

Таблица 25. Физико-химические свойства альгината натрия

№ образца	Дата изготовления	Выход, %	Влага, %	Зола, %	Вязкость (1% р-р), Па·с	Средневязкостная молекулярная масса, кДа
1*	13.07.2022	3,7	15,8	29,3	96,4	210 ± 10
1.1**	27.10.2023	7,5	14,5	33,3	145,0	590 ± 15

*Получен при базовых условиях (Табл. 22)
**Получен при базовых условиях (Табл. 22), при оптимизированных параметрах (схема, Рис. 22)

Изучен элементный состав альгината натрия и исходного сырья (фукусовые водоросли, фукус), результаты испытаний представлены в Табл. 26.

Таблица 26. Элементный состав фукуса и альгината натрия (Образец 1.1, Табл. 25)

Элемент	ПДК*	Фукус (высушен.)	Альгинат натрия
Содержание элементов, мг/кг			
Ртуть	1,0	<0,05	0,13
Кадмий	1,0	<0,1	<0,1
Свинец	5,0	0,15	2,58

Мышьяк	3,0	11,1	0,52
Цинк		65	26,4
Медь		14,48	1,45
Никель		9,0	0,74
Кобальт		0,44	<0,1
Марганец		13,93	3,37
Хром		2,05	1,3
Кальций		12800	9500
Калий		9070	502
Натрий		12900	81500
Магний		11700	1190
Железо		84	22,5
Литий		0,16	<0,1
Фосфор		403	9,1
Стронций		830	880
Цезий		<0,1	<0,1
Барий		20,5	23,2
Рубидий		5,2	0,33

* для пищевых добавок и комплексных пищевых добавок (Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 029/2012 «Требования безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств»).

Таким образом, оптимизированы технологические стадии получения альгината натрия из фукуса пузырчатого и предложена схема его получения. Разработанная технология позволяет получать продукт с высокой вязкостью и органолептическими характеристиками, при этом качество продукта сопоставимо с коммерческими образцами.

8. Подготовка материалов для публикаций по результатам выполненных исследований

По результатам выполненных исследований:

Подготовлены материалы для статьи, посвященной совершенствованию технологии извлечения белка из костей и хребтов рыб – отходов рыбопереработки. Статья будет представлена в журнал (Scopus, Q1-Q2) в феврале 2024 года. Подготовлены материалы для статьи о реологических свойствах желатина, полученного из разного сырья. Статья будет представлена в журнал (Scopus, Q1-Q2) в марте 2024 года.

Представлены 6 докладов на конференциях:

VI Всероссийская конференция «Фундаментальная гликобиология» (11–15 сентября 2023 г., Мурманск) – 1 пленарный доклад, 1 стендовый доклад;

VI Всероссийская конференция по коллоидной химии и физико-химической механике (23–27 октября 2023 г., Казань) – 1 ключевой доклад, 1 устный доклад;

Конференция «Наука и инновации в Арктике» (4–9 декабря, Мурманск) – 2 устных оклада.

Заключение

Проведен мониторинг сырьевой базы для производства рыбных белков (рыбного желатина) из отходов рыбопереработки. На основе патентного поиска проведен патентный обзор в области пищевых технологий переработки гидробионтов Арктического региона. Показано, что актуальным является решение многоцелевых научно-практических задач при создании

пищевых продуктов с биологически активными свойствами, улучшенными органолептическими свойствами и увеличенным сроком хранения, что может обеспечить антиоксидантный, иммуномодулирующий и др. эффекты. В этой связи рыбные белки (рыбный коллаген, рыбных желатин) и полисахариды из морских гидробионтов являются перспективными и востребованными компонентами пищевых композиций.

В результате проведенных исследований установлены технологические условия получения рыбного желатина из кожи атлантической трески – отходов рыбопереработки. Проведен комплекс биохимических исследований с целью оптимизации технологических операций. Определен аминокислотный и элементных состав полученных образцов рыбного желатина. Проведены реологические исследования образцов рыбного желатина в сравнении с коммерческими образцами. Показано, что по составу и физико-химическим свойствам желатин из кожи трески не уступает коммерческим образцам рыбного желатина производства Sigma Aldrich и может рассматриваться в качестве компонента при создании продуктов питания.

Установлены технологические условия получения полисахаридов – хитозана из крабового панциря и альгината натрия из фукусовых водорослей. Изготовлены опытные партии хитозана с высокой молекулярной массой (125 кДа) и степенью деацетилирования (93–95%). Выход хитозана по отношению к массе сухого измельченного панциря составляет 20–24%. Определены реологические характеристики растворов полученных хитозанов. Изготовлены две опытные партии альгината натрия с молекулярной массой 212 кДа и 592 кДа, соответственно. Определен элементный состав полученных образцов полисахарида. Проведена идентификация полученных полисахаридов методом инфракрасной спектроскопии.

Список использованных источников

1. S.-K. Kim, R. Pallela, Medicinal Foods from Marine Animals: Current Status and Prospects. Advances in Food and Nutrition Research. 2012. V. 65. P. 1–9.
2. Л. Л. Константинова, С. Ю. Дубровин. Сырье рыбной промышленности. СПб.: Гиорд, 2005.
3. Ye-Seon Lim, Ye-Jin Ok, Seon-Yeong Hwang, Jong-Young Kwak, Sik Yoon. Marine Collagen as A Promising Biomaterial for Biomedical Applications Mar. Drugs 2019. V. 17. P. 467. https://doi.org/10.3390/md17080467
4. Sustainable Agriculture Reviews 36. Chitin and Chitosan: Applications in Food, Agriculture, Pharmacy, Medicine and Wastewater Treatment / Eds. G. Crini and E. Lichtfouse. Cham: Springer Nature SwitzerlandAG, 2019. 432 p.
5. Хитин и хитозан: природа, получение и применение / Пер. с исп.; под научн. ред. В. П. Варламова, С. В. Немцева, В. Е. Тихонова. Щелково: Российское хитиновое общество, 2010. 292 с.
6. С. В. Немцев. Комплексная технология хитина и хитозана из панциря ракообразных М.: Изд-во ВНИРО. 2006. 134 с.
7. Alejandro Hurtado, Alaa A. A. Aljabali, Vijay Mishra, Murtaza M. Tambuwala, Ángel Serrano-Aroca. Alginate: Enhancement Strategies for Advanced Applications. Int. J. Mol. Sci. 2022, V. 23. P. 4486. https://doi.org/10.3390/ijms23094486
8. https://fish.gov.ru/wp-content/uploads/2022/12/diagrammy_osvoenie_kvot_20_12_2022.pdf

9. Федеральная служба государственной статистики Приказ от 9 июля 2014 г. № 475 Об утверждении статистического инструментария для организации федеральным агентством по рыболовству федерального статистического наблюдения за уловом рыбы, добычей других водных биоресурсов и производством рыбной продукции https://normativ.kontur.ru/document?moduleId=1&documentId=235508&ysclid=lpgmd9hzgl940322754
10. Л. И. Борисочкина, А.В. Гудович. Производство рыбных кулинарных изделий. Технология и оборудование: учебник для проф. обучения рабочих на производстве. Москва: Агропромиздат, 1989. 311 с.
11. И. Б. Петрова, А. И. Клименко. Комплексная переработка отходов рыбоперерабатывающих производств: обзор. Молодой ученый. 2012. N44 (9). С. 61-63. https://moluch.ru/archive/44/5355/
12. https://regnum.ru/article/3387905?ysclid=lo8bv09g6f70132995
13. https://www.fishnet.ru/news/syrievaya_baza/sokraschenie-kvoty-na-tresku-na-2023-g/?ysclid=lpilsoitnx788606210
14. О.А. Булатов, Д.А. Васильев, Ю.А. Ковалев, А.А. Четыркин. Промысел и состояние запасов трески Баренцева и Норвежского морей. Вопросы рыболовства, 2022. Т. 23 (3). С. 31–47 http://vniro.ru/files/document/bulatov.pdf
15. Статистические сведения по рыбной промышленности России. М.: ВНИРО. 2021. С. 31. http://vniro.ru/files/stat/stat_20211222.pdf
16. https://tass.ru/ekonomika/16151185?ysclid=loto15eeol603581877
17. https://fishnews.ru/news/42936?ysclid=lotorrvcl3655106707
18. https://fish.gov.ru/wp-content/uploads/2022/12/diagrammy_osvoenie_kvot_20_12_2022.pdf
19. П. Веселова. Вылов трески и пикши в Баренцевом море в 2024 году сократят. Мурманский вестник. 2023. https://www.mvestnik.ru/newslent/vylov-treski-i-pikshi-v-barencevom-more-v-2024-godu-sokratyat/?ysclid=lotoxwel1971471154
20. Статистические сведения по рыбной промышленности России. М.: ВНИРО, 2021. С. 30. http://vniro.ru/files/stat/stat_20211222.pdf
21. И. Лапин. Мурманская область - один из лидеров по выращиванию аквакультуры в России. Московский комсомолец Мурманск. 2023. https://murmansk.mk.ru/social/2023/05/08/murmanskaya-oblast-odin-iz-liderov-po-vyrashhivaniyu-akvakultury-v-rossii.html?ysclid=lotqar96jd57327799
22. Технохимические свойства промысловых рыб Северной Атлантики и прилегающих морей Северного Ледовитого океана: справочник / под ред. Л.Л. Константиновой, Ю.Ф. Двинина. Мурманск: Изд-во ПИНРО. 1997. 183 с.
23. Химический состав и биохимические свойства гидробионтов прибрежной зоны Баренцева и Белого морей: справочник / под ред. Т.К. Лебской, Ю.Ф. Двинина. Мурманск: Изд-во ПИНРО. 1998. 150 с.
24. Справочник по химическому составу и технологическим свойствам морских и океанических рыб. М.: Изд-во ВНИРО. 1998. 224 с.
25. Единые нормы отходов, потерь, выхода готовой продукции и расхода сырья при производстве охлаждённой, мороженой и кормовой продукции из гидробионтов морского промысла и прибрежного лова. М.: Изд-во ВНИРО. 2004. 165 с.
26. О.В. Бредихина, Н.Ю. Зарубин. Разработка комплексной технологии переработки органических отходов рыбоперерабатывающих предприятий на коллагенсодержащие

гидролизаты пищевого назначения. Труды ВНИРО. 2019. Т. 176. С. 109-121. http://vniro.ru/files/trydi_vniro/archive/tv_2019_t_176_article_10.pdf
27. S.R. Derkach, Y.A. Kuchina, A.V. Baryshnikov, D.S. Kolotova, N.G. Voron'ko. Tailoring cod gelatin structure and physical properties with acid and alkaline extraction. (2019) Polymers. 2019. V. 11 (10), P. 1724. DOI: https://doi.org/10.3390/polym11101724
28. S.R. Derkach, D.S. Kolotova, Y.A. Kuchina, N.V. Shumskaya. Characterization of fish gelatin obtained from atlantic cod skin using enzymatic treatment. Polymers. 2022. V. 14(4), P. 751.
29. A. Ya. Malkin, A. I. Isayev. Rheology. Concepts, Methods, and Applications. Toronto: ChemTec Publishing. 2017. 485 p.
30. A. Ya. Malkin, S. R. Derkach, V. G. Kulichikhin. Rheology of Gels and Yielding Liquids, Gels. 2023. V. 9. P. 715, https://doi.org/10.3390/gels9090715
31. A. H. Clark, S. B. Ross-Murphy. Biopolymer Network Assembly: Measurements and Theory. Modern Biopolymer Science / S. Kasapis, I. T. Norton, J. B. Ubbink (Ed.). London: Academic Press, 2009. P. 1 – 27.
32. K. Almdal, J. Dyre, S. Hvidt, O. Kramer. Towards a Phenomenological Definition of the Term ‘Gel’. Polymer Gels and Networks. 1993. V. 1. P. 5–17. https://doi.org/10.1016/0966-7822(93)90020-I
33. G. Schramm. A Practical Approach to Rheology and Rheometry. 2-nd ed. Karlsruhe: Thermo Electron GmbH. 2004. 259 p.
34. T. G. Mezger. The Rheology Handbook: For users of rotational and oscillatory rheometers. Hannover: Vincentz, Network, 2020. 528 p.
35. H. A. Barnes. The yield stress – a review or ‘..’– everything flows? Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics. 1999. V. 81. P. 133–178. https://doi.org/10.1016/S0377-0257(98)00094-9
36. A. Veis. The Macromolecular Chemistry of Gelatin. New York, London : Academic Press, 1964. 478 p.
37. I. J. Haug, K. I. Draget. Gelatin. Handbook of hydrocolloids / G. O. Phillips, P. A. Williams (Ed.). Boca Raton, Boston, New York, Washington DC: CRC Press, 2009. P. 142–163.
38. K. te Nijenhuis. Thermoreversible network.Adv. Polym. Sci. 1997. V. 130. P. 1–235.
39. M. L. Tsaih, R. H. Chen. The effect of reaction time and temperature during heterogenous alkali deacetylation on degree of deacetylation and molecular weight of resulting chitosan. J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 88(13). P. 2917-2923.
40. X. Jiang. A new linear potentiometric titration method for the determination of deacetylation degree of chitosan. Carbohydrate Polymers. 2003. V. 54. P. 457–463.
41. M.R. Kasaai. Calculation of Mark–Houwink–Sakurada (MHS) equation viscometric constants for chitosan in any solvent–temperature system using experimental reported viscometric constants data. Carbohydrate Polymers. 2007. V. 68. P. 477–488.
42. К. Холмберг, [и др.]. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 528 с.
43. А. А. Тагер. Физико-химия полимеров. М.: Научный мир. 2007. 576 с.
44. ГОСТ 26185-84. 2010. Водоросли морские, травы морские и продукты их переработки. Методы анализа. М.: ФГУП «Стандартинформ». 34 с.
45. M.A. Masuelli, C.O. Illanes. Review of the Characterization of Sodium Alginate by Intrinsic Viscosity Measurements. Comparative Analysis between Conventional and Single Point Methods. International Journal of BioMaterials Science and Engineering. 2014. V. 1(1) P. 1-11.

Приложение. Протоколы испытаний кожи трески

КОМИТЕТ ПО ВЕТЕРИНАРИИ МУРМАНСКОЙ ОБЛАСТИ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБЛАСТНОЕ БЮДЖЕТНОЕ ВЕТЕРИНАРНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«МУРМАНСКАЯ ОБЛАСТНАЯ ВЕТЕРИНАРНАЯ ЛАБОРАТОРИЯ»
(ГОБВУ "МУРМАНСКАЯ ОБЛВЕТЛАБОРАТОРИЯ")
Испытательная лаборатория
183008, г. Мурманск, пр. Кольский, д. 112, инв.№1115, лит.А,Б
183008, г. Мурманск, пр. Кольский, д. 112, инв.№1117, лит.А
183008, г. Мурманск, пр. Кольский, д. 112, инв.№1116, лит.А
183008, г. Мурманск, пр. Кольский, д. 112, инв.№1114, лит.А
(8152) 25-15-86 (приемная, тел./факс), (8152) 25-16-28 (прием материала),
Сайт: www.murvetlab.ru E - mail: murvetlab@yandex.ru
Уникальный номер записи об аккредитации в реестре аккредитованных лиц
РОСС RU.0001.21ПХ08
Дата внесения в реестр сведений об аккредитованном лице 14.09.2015 г

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель директора_____ И.М.Скресанова

Вход. № 3742
21 08 2023 г.

21.08.2023

ИСПЫТАТЕЛЬНАЯ ЛАБОРАТОРИЯ

Протокол испытаний № 6076 от 21.08.2023

Наименование образца испытаний: Кожа трески морож.
принадлежащего: ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ "РЫБНАЯ КОМПАНИЯ "ПОЛЯРНОЕ МОРЕ+", ИНН: 5105093964, 184376, Российская Федерация, Мурманская обл., Кольский район, с. Минькино, д. Д. 150 Б
заказчик: ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБЛАСТНОЕ БЮДЖЕТНОЕ ВЕТЕРИНАРНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ "МУРМАНСКАЯ ОБЛАСТНАЯ СТАНЦИЯ ПО БОРЬБЕ С БОЛЕЗНЯМИ ЖИВОТНЫХ", ИНН: 5190125808, 183053, Российская Федерация, Мурманская обл., г. Мурманск, Шабалина ул., д. Д.45
основание для проведения лабораторных исследований: обращение владельца перемещаемого (перевозимого) объекта
место отбора проб: Российская Федерация, Мурманская обл., ООО "Рыбная компания "Полярное море+" (рыбоперерабатывающий цех), 184376, Российская Федерация, Мурманская обл., Кольский район, с. Минькино, д. 150 Б
акт отбора проб: № 3367635 от 14.08.2023 г.
№ сейф-пакета: 1
дата и время отбора проб: 14.08.2023 09:00
отбор проб произвел: ведущий ветеринарный врач Цветкова Лилия Мунавировна
в присутствии: директор службы качества Садкова Людмила Васильевна
НД, регламентирующий правила отбора: ГОСТ 31339-2006, СТБ 1036-97
масса партии: 2 килограмма
производство: ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ "РЫБНАЯ КОМПАНИЯ "ПОЛЯРНОЕ МОРЕ+", ИНН: 5105093964, 184376, Российская Федерация, Мурманская обл., Кольский район, с. Минькино, д. Д. 150 Б, Фактический адрес: ООО "Рыбная компания "Полярное море+" (рыбоперерабатывающий цех), 184376, Российская Федерация, Мурманская обл., Кольский район, с. Минькино, д. 150 Б
дата изготовления: 11.08.2023
срок годности: 11.12.2023
масса пробы: 2 килограмма
количество проб: 1 проба
дата поступления: 14.08.2023 09:50
даты проведения испытаний: 14.08.2023 - 21.08.2023
на соответствие требованиям: ОСТ 15-414-2004, ТР ТС 021/2011 Технический регламент Таможенного союза "О безопасности пищевой продукции", ТР ЕАЭС 040/2016 Технический регламент Евразийского экономического союза

"О безопасности рыбы и рыбной продукции"

Результаты испытаний:

№ п/п	Наименование показателя	Ед. изм.	Результат испытаний	Погрешность (неопределенность.)	Норматив	НД на метод испытаний
Микробиологические показатели						
1	Listeria monocytogenes	25 г	не обнаружена	-	не допускается	ГОСТ 32031-2022 - Продукты пищевые. Методы выявления бактерий Listeria monocytogenes и других видов Listeria (Listeria spp.)
2	S. aureus	0,01 г	не обнаружен	-	не допускается	ГОСТ 31746-2012 (ISO 6888-1:1999, ISO 6888-2:1999, ISO 6888-3:2003) - Продукты пищевые. Методы выявления и определения количества коагулазоположительных стафилококков и Staphylococcus aureus
3	V. parahaemolyticus	КОЕ/г	менее 1 x 10^1	-	не более 100	МУК 4.2.2046-06 - Методы выявления и определения парагемолитических вибрионов в рыбе, нерыбных объектах промысла, продуктах, вырабатываемых из них, воде поверхностных водоемов и других объектах
4	БГКП (колиформы)	0,001 г	не обнаружены	-	не допускаются	ГОСТ 31747-2012 - Продукты пищевые. Методы выявления и определения количества бактерий группы кишечных палочек (колиформных бактерий)
5	КМАФАнМ	КОЕ/г	8,2 x 10^3	-	не более 1 x 10^5	ГОСТ 10444.15-94 - Продукты пищевые. Методы определения количества мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов
6	Патогенные, в том числе сальмонеллы	25 г	не обнаружены	-	не допускаются	ГОСТ 31659-2012 (ISO 6579:2002) - Продукты пищевые. Метод выявления бактерий рода Salmonella
Органолептические показатели						
7	Внешний вид после размораживания	-	поверхность чистая, естественной окраски присущей рыбе данного вида	-	поверхность чистая, естественной окраски присущей рыбе данного вида	ГОСТ 7631-2008 - Рыба, нерыбные объекты и продукция из них. Методы определения органолептических и физических показателей
8	Запах	-	свойственный данному виду рыбы без постороннего запаха	-	свойственный данному виду рыбы без постороннего запаха	ГОСТ 7631-2008 - Рыба, нерыбные объекты и продукция из них. Методы определения органолептических и физических показателей
9	Консистенция после размораживания	-	плотная, присущая данному виду рыбы	-	плотная, присущая данному виду рыбы Допускается слегка ослабевшая	ГОСТ 7631-2008 - Рыба, нерыбные объекты и продукция из них. Методы определения органолептических и физических показателей
Паразитарная чистота						
10	Паразитарная безопасность	-	не обнаружены	-	не допускается наличие живых личинок паразитов родов криптокортилус, дифиллоботриум, пирамикоцефалус, анизакис, контрацекум, псевдотерран, болбозом	СТ РК 2779-2015 - Продукты пищевые. Методы санитарно-паразитологической экспертизы рыбы, моллюсков, ракообразных, пресноводных, пресмыкающихся и продуктов их переработки.

Применяемое оборудование:

№ п/п	Наименование оборудования	Дата поверки/калибровки/аттестации	Дата окончания поверки/калибровки/аттестации
1	Инкубатор с естественной конвекцией BINDER BD 023	11.10.2021	10.10.2023
2	Инкубатор с естественной конвекцией BINDER BD 260	28.07.2023	27.07.2025
3	Термостат Memmert INB 500	20.04.2023	19.04.2025
4	Термостат суховоздушный ТСвЛ-80 «Касимов»	20.04.2023	19.04.2025
5	Термостат электрический суховоздушный ТС-80 «КЗМА»	20.04.2023	19.04.2025

Примечание: точность измерений соответствует точности на методы испытаний, предусмотренные нормативной документацией.

Ответственность за оформление табличной части протокола испытаний несут заведующие отделом, проводивших исследования.

Результаты испытаний относится к представленному заказчиком образцу.

За достоверность сведений, предоставленных заказчиком, согласно акта отбора проб/сопроводительной, испытательная лаборатория ответственности не несет.

Настоящий протокол не может быть полностью или частично воспроизведен без письменного разрешения испытательной лаборатории.

21.08.2023

Ответственный за оформление протокола: Рахматуллина А.Х.

Конец протокола испытаний.

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ВЕТЕРИНАРНОМУ И ФИТОСАНИТАРНОМУ НАДЗОРУ
федеральное государственное бюджетное учреждение
«Национальный центр безопасности продукции водного промысла и аквакультуры»
(ФГБУ «НЦБРП»)
Юридический адрес: 129626, Москва, Графский переулок д.14, корп.1
тел: +7(495)7426113, сайт:www.fishquality.ru, E-mail: mail@fishquality.ru, fishquality@fsvps.gov.ru
ИСПЫТАТЕЛЬНАЯ РЕФЕРЕНС-ЛАБОРАТОРИЯ (ИРЛ ФГБУ «НЦБРП»)
Фактический адрес места осуществления деятельности: 129075, г. Москва, Мурманский проезд, д. 22А
тел: +7(977)700-69-91, E-mail: lab@fishquality.ru
Лицензия № 77.01.13.001.Л.000495.12.07 от 27.12.2007г. (переоформлена 18.01.2019 г.)
Аттестат аккредитации № ААС.А.00181 от 26.05.2021 г.

МП

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий испытательной
референс-лаборатории ФГБУ «НЦБРП»
_____ А.М. Марцынкевич
23.08.2023

Протокол испытаний № 5082 от 23.08.2023

Наименование образца испытаний: Кожа трески атлантической мороженая
принадлежащего: ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ "РЫБНАЯ КОМПАНИЯ "ПОЛЯРНОЕ МОРЕ+", ИНН: 5105093964, 184376, Российская Федерация, Мурманская обл., Кольский район, с. Минькино, д. Д. 150 Б
заказчик: ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ "РЫБНАЯ КОМПАНИЯ "ПОЛЯРНОЕ МОРЕ+", ИНН: 5105093964, 184376, Российская Федерация, Мурманская обл., Кольский район, с. Минькино, д. Д. 150 Б
основание для проведения лабораторных исследований: в порядке планового контроля и наблюдения по выполнению требований ЕС (Регламент ЕС 2017/625), официальный лабораторный контроль
место отбора проб: Российская Федерация, Мурманская обл., ООО "РК "Полярное Море+", 184376, Кольский район, с. Минькино, д. 150 б
акт отбора проб: № 565 от 04.08.2023 г.
дата и время отбора проб: 04.08.2023 13:00
отбор проб произвел: специалист отдела ФГБУ "НЦБРП" Рындина М.С.
в присутствии: представителя компании Садковой Л.В.
масса партии: 10 килограмм
количество в партии: 1 место
производство: ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ "РЫБНАЯ КОМПАНИЯ "ПОЛЯРНОЕ МОРЕ+", ИНН: 5105093964, 184376, Российская Федерация, Мурманская обл., Кольский район, с. Минькино, д. Д. 150 Б, 43N
дата изготовления: 02.08.2023
срок годности: 24 месяца
зона вылова: Баренцево море ФАО 27
сопроводительный документ: удостоверение качества б/н от 03.08.2023
вид упаковки доставленного образца: уп/тара, упаковка не повреждена
состояние образца: образец доставлен в термоконтейнере с хладагентами в установленные сроки годности
масса пробы: 4 килограмма
количество проб: 1 проба
дата поступления: 09.08.2023
даты проведения испытаний: 09.08.2023 - 23.08.2023
фактический адрес места осуществления деятельности: Российская Федерация, г. Москва, Мурманский проезд, д. 22А
на соответствие требованиям: Регламент Комиссии (EU) 2023/915, Регламент 853/2004, Имплементационный Регламент Комиссии (ЕС) 2019/627
Результаты испытаний:

№ п/п	Наименование показателя	Ед. изм.	Результат испытаний	Погрешность (неопределенность)	Норматив	НД на метод испытаний
В3а. ПХБ						

1	Полихлорированные бифенилы	мг/кг	менее 0,004	-	не более 75 нг/г сырого веса	МВИ.МН 2352-2005 - Методика одновременного определения остаточного количества полихлорированных бифенилов и хлорорганических пестицидов в рыбе, рыбной продукции методом газожидкостной хроматографии
В3с. Токсичные элементы						
2	Кадмий	мг/кг	менее 0,002	-	не более 0,05	ГОСТ 30538-97 - Продукты пищевые. Методика определения токсичных элементов атомно-эмиссионным методом.
3	Ртуть	мг/кг	0,0466	0,0047	не более 0,3	ГОСТ Р 53183-2008 (ЕН 13806-2002) - Продукты пищевые. Определение следовых элементов. Определение ртути методом атомно-абсорбционной спектрометрии холодного пара с предварительной минерализацией пробы под давлением
4	Свинец	мг/кг	менее 0,02	-	не более 0,3	ГОСТ 30538-97 - Продукты пищевые. Методика определения токсичных элементов атомно-эмиссионным методом.
Паразитарная чистота						
5	Паразитарная чистота	-	Не обнаружено.	-	Не допускается реализация продукции рыбоводства, явно зараженная видимыми паразитами.	МУК 3.2.988-00 - Методы санитарно-паразитологической экспертизы рыбы, моллюсков, ракообразных, земноводных, пресмыкающихся и продуктов их переработки.
Показатели безопасности						
6	Диоксины	нг/кг	менее 0,5	-	не более 3,5 пг/г сырого веса	ГОСТ 31792-2012 - Рыба, морские беспозвоночные и продукты их переработки. Определение содержания диоксинов и диоксиноподобных полихлорированных бифенилов хромато-масс-спектральным методом
Физико-химические показатели						
7	Массовая доля азота летучих оснований	мг/100г	6,7	-	-	Имплементационный Регламент (EU) 2019/627

Применяемое оборудование:

№ п/п	Наименование оборудования	Дата поверки/калибровки/аттестации	Дата окончания поверки/калибровки/аттестации
1	Весы электронные Sartorius GC803S-0CE	24.11.2022	23.11.2023
2	Весы электронные Sartorius GP 803S	24.11.2022	23.11.2023
3	Весы электронные Sartorius GP3202-0CE	24.11.2022	23.11.2023
4	Весы электронные Sartorius GP3202-0CE	24.11.2022	23.11.2023
5	Весы электронные Sartorius CP225D	24.11.2022	23.11.2023
6	Газовый хромато-масс-спектрометр Agilent 7890B с масс-селективным детектором 7010B GC-MS Triple Quad	04.08.2023	03.08.2024
7	Газовый хроматограф Agilent 7890A (ДЭЗ)	14.03.2023	13.03.2024
8	Мешалка магнитная MR HeiStandart	Не требуется	Не требуется
9	Микроскоп OLYMPUS CX31 RBSF	Не требуется	Не требуется
10	Спектрометр атомно-абсорбционный Agilent 240FS AA	02.06.2023	01.06.2024
11	Эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой iCAP 7400 DUO	07.04.2023	06.04.2024

Все методы и методики согласованы с Заказчиком.

При подготовке и проведении измерений в помещениях испытательной референс-лаборатории соблюдены требования к условиям окружающей среды в соответствии с методиками испытаний.

Испытательная референс-лаборатория не несет ответственности за отбор проб и информацию, предоставленную Заказчиком, кроме информации о дате поступления пробы, состоянии образца, датах проведения испытаний.

Протокол действителен только для образцов, подвергнутых испытаниям.

Настоящий протокол не может быть частично или полностью воспроизведен без разрешения испытательной референс-лаборатории.

23.08.2023 Ответственный за оформление протокола: Федосеева Е.С.

Конец протокола испытаний.