

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МУРМАНСКИЙ АРКТИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(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




А.А. Юрманов

«24 11 2025 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 2025

Руководитель темы,

Профессор, докт. хим. наук,
главный научный сотрудник

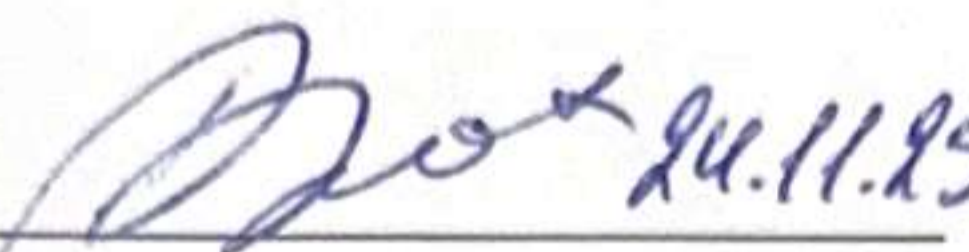


подпись, дата 24.11.25

С.Р. Деркач
(Введение, Заключение,
Разделы 1.1-1.5)

Исполнители:


Профессор, докт. техн. наук



подпись, дата 24.11.25

В.А. Гроховский
(Раздел 1.3)

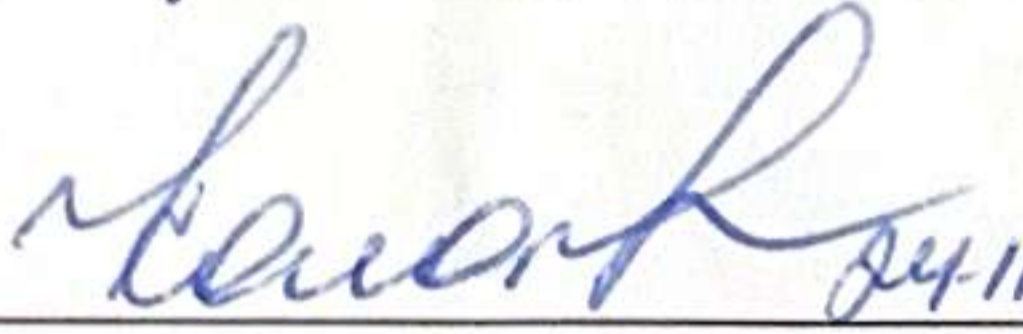
Канд. техн. наук



подпись, дата 24.11.25

Ю.А. Кучина
(Раздел 1.2, 1.4)

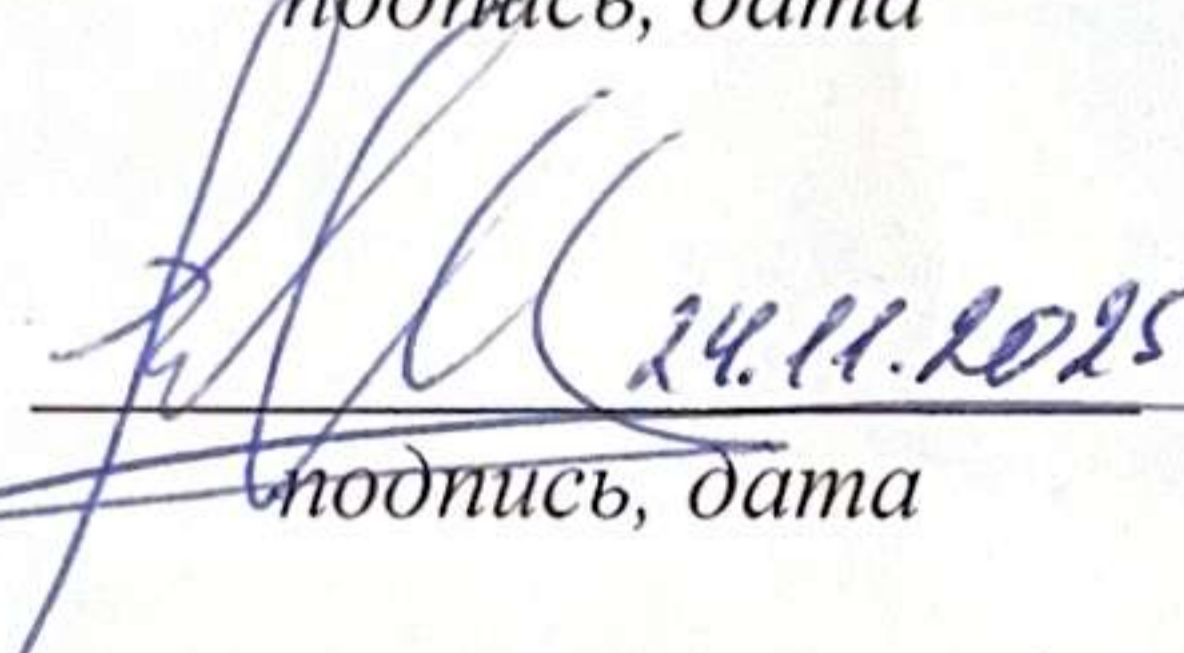
Канд. хим. наук



подпись, дата 24.11.25

Д.С. Колотова
(Раздел 1.1, 1.2)

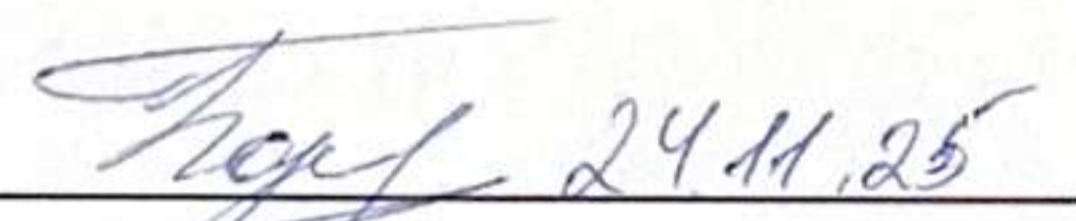
Доцент, докт. хим. наук



подпись, дата 24.11.2025

Н.Г. Воронько
(Раздел 1.1)


Мл. научн. сотр.



подпись, дата 24.11.25

Е.В. Боровинская
(Раздел 1.1, 1.2)

Мл. научн. сотр.



подпись, дата 24.11.25

В.В. Бордиян
(Раздел 1.1, 1.2)

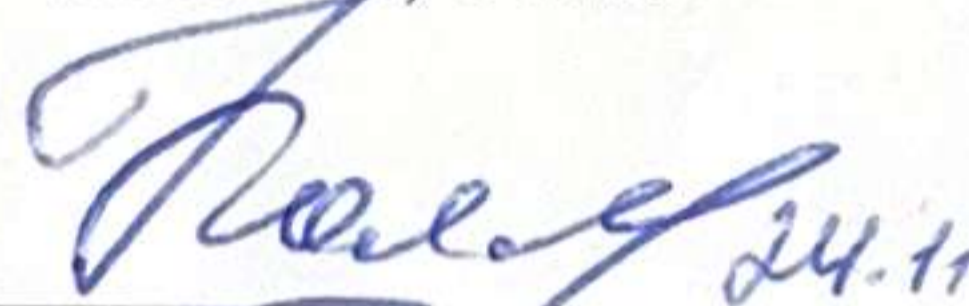
Мл. научн. сотр.



подпись, дата 24.11.25

С.О. Воропаева
(Раздел 1.1)

Нормконтролер



подпись, дата 24.11.25

К.В. Коллерт

Реферат

Отчет 52 с., 25 рис., 6 табл., 54 источн.

ЖЕЛАТИН, ИЗОЛЯТ РЫБНОГО БЕЛКА, ПОЛИСАХАРИДЫ, ХИТОЗАН, КАРРАГИНАН, АГАР, ФУКОИДАН, ОТХОДЫ РЫБОПЕРЕРАБОТКИ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ОРГАНОЛЕПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА, ЭМУЛЬСИОННЫЙ ПИЩЕВОЙ ПРОДУКТ, ГЕЛЕОБРАЗНЫЙ ПИЩЕВОЙ ПРОДУКТ.

Основной целью научно-исследовательской работы являлась разработка технологической схемы получения эмульсионного и/или гелеобразного пищевого продукта с использованием комплекса полисахарид-белок в качестве стабилизатора и/или структурообразователя. Выбор оптимального состава супрамолекулярного комплекса полисахарид-белок для использования в пищевой промышленности при разработке обогащенных пищевых продуктов был проведен на основе анализа его физико-химических свойств, включая геологические свойства и гелеобразующие свойства. В качестве белкового компонента комплексов использовали изолят рыбного белка, полученный из отходов промышленной переработки трески, и желатин, полученный из кожи атлантической трески. В качестве полисахаридов были использованы хитозан, агар, каррагинан и фукоидан. Изолят рыбного белка, желатин, а также хитозан и фукоидан получены в рамках выполнения предыдущих этапов (2023 г. и 2024 г.) данного проекта. Объектом исследования являлись также – котно-мышечная ткань (отходы промышленной переработки). В рамках научно-исследовательской работы НИР разработаны принципиальные технологические схемы получения эмульсионного и гелеобразного пищевого продукта с использованием комплекса полисахарид-белок в качестве стабилизатора и/или структурообразователя. Подготовлен материал для заявки на получение патента на изобретение.

Оглавление

Введение	5
1. Изучение структурно-реологических свойств полисахарид-белковых комплексов на основе рыбных белков и полисахаридов: агара, каппа-каррагинана и хитозана	6
1.1. Гели комплексов рыбный желатин–агар	6
1.2. Гели комплексов желатин–каппа-каррагинан.....	11
1.3. Гели комплексов рыбный желатин–хитозан	18
1.4. Гидрогели изолята рыбного белка с каппа-каррагинаном.....	20
2. Выбор оптимального состава супрамолекулярного комплекса полисахарид-белок с высокими гелеобразующими и стабилизирующими свойствами для использования в пищевой промышленности при разработке обогащенных пищевых продуктов	24
3. Разработка принципиальной технологической схемы получения эмульсионного и/или гелеобразного пищевого продукта с использованием комплекса полисахарид-белок в качестве стабилизатора и/или структурообразователя.....	25
3.1. Эмульсионный продукт.....	25
3.2. Гелеобразный продукт.....	29
3.3. Фукоидан	32
4. Подготовка материалов для заявки на получение патента	38
5. Подготовка материалов для публикаций в периодической печати по результатам выполненных исследований. Представление результатов проекта на российских и международных конференциях.....	41
Заключение.....	47
План выполнения НИР в 2026 году	48
ПРИЛОЖЕНИЕ	53

Введение

Научно-исследовательская работа направлена на получение белков и полисахаридов из морских биологических ресурсов Арктического региона, а также из отходов их промышленной переработки с целью дальнейшего использования в пищевых технологиях при создании продуктов питания лечебно-профилактического назначения, а также функциональных продуктов питания [1].

На втором этапе проекта особое внимание уделено получению изолята рыбного белка из отходов рыбопереработки – из мышечной ткани атлантической трески. Необходимо было усовершенствовать существующую технологию изолята рыбного белка, определить технологические параметры каждой стадии с учетом запланированных физико-химических и функциональных свойств извлекаемого белка. Изолят рыбного белка в дальнейшем будет использован в качестве белкового компонента для производства обогащенных продуктов питания, а также в качестве структурообразователя при создании гелеобразных продуктов.

Другая задача второго этапа проекта заключалась в разработке технологии получения углеводного биополимера – фукоидана из бурых водорослей Арктических морей. Полисахарид фукоидан обладает антиоксидантной активностью, что подтверждает его перспективность для фармацевтической промышленности и пищевых технологий [2]. Особое внимание уделено совершенствованию технологии извлечения фукоидана из бурых водорослей с учетом свойств сырья.

Совместное использование белков и полисахаридов приводит к взаимному усилению их физико-химических свойств в процессах структурообразования, стабилизации различных дисперсных систем при сохранении устойчивости к изменению внешних факторов (рН, ионной силы растворов, изменение температурного режима), что связано с образованием нековалентных комплексов белка с полисахаридом.

Способность белка к образованию супрамолекулярных комплексов с полисахаридами является основой для направленного конструирования пищевых комплексных гидрогелей с заданными физико-химическими и функциональными свойствами [3]. Развитие фундаментальных знаний в области управления свойствами формирующихся супрамолекулярных комплексов обусловлено востребованностью гидрогелей на основе белок-полисахаридных систем в технологических процессах пищевых производств при создании продуктов питания, в том числе новых искусственных форм, что имеет большое значение для обеспечения технологической безопасности.

Поэтому изучение процессов комплексообразования в системах белок-полисахарид и свойств комплексов являлось еще одной задачей второго этапа проекта. Исследования проводились с использованием биополимеров, извлеченных из морских биоресурсов Арктических морей, что с одной стороны обеспечивает расширение сырьевой базы пищевой индустрии, а с другой стороны позволяет решать технологические задачи освоения биологических ресурсов.

Исследования выполнены в соответствии с Договором от 01.04.2024 № 114/02-03/29-24/223, заключенному ФГАОУ ВО «Мурманский арктический университет» с ФГБУН ФИЦ КазНЦ РАН.

1. Изучение структурно-реологических свойств полисахарид-белковых комплексов на основе рыбных белков и полисахаридов: агара, каппа-каррагинана и хитозана

Методом 3D-реометрии исследовали структурно-реологические свойства супрамолекулярных комплексов рыбный желатин–агар, кинетику гелеобразования (золь→гель перехода) в водных системах комплексов рыбный желатин–агар и влияние pH на упругость сформированных гидрогелей рыбный желатин–агар. Методом сканирующей электронной микроскопии исследовали микроструктуру ксерогелей рыбного желатина и комплексов рыбный желатин–агар.

1.1. Гели комплексов рыбный желатин–агар

Методом 3D-реометрии исследовали кинетику гелеобразования (золь→гель перехода) в водных системах комплексов рыбный желатин–агар и влияние pH на упругость сформированных гидрогелей рыбный желатин–агар. Методом сканирующей электронной микроскопии исследовали микроструктуру ксерогелей рыбного желатина и комплексов рыбный желатин–агар. Использовали коммерческие образцы рыбного желатина (РЖК) из кожи холодноводных рыб (G7041, Lot № SLCC7087, Канада) и агара (А) производства Sigma–Aldrich Corp. Описание метода и использованных материалов приведены в Приложении.

Кинетика золь→гель перехода

На рис. 1 представлены кривые кинетики золь→гель перехода (гелеобразования) в виде изменений относительного комплексного модуля во времени $[G^*] = f(\tau)$ для РЖК (10%) и смесей РЖК–агар. Концентрация РЖК во всех исследованных смесях была постоянна (10%), концентрацию агара варьировали от 0.2 до 1%. Соответственно, массовые соотношения Z лежали в диапазоне от 0.02 до 0.1 г_А/г_{РЖК}. Согласно ранее проведённым исследованиям [2] в данном интервале Z в водных смесях РЖК–агар при «естественных» значениях pH_{nat} формируются стехиометричные комплексы, и начинает выделяться коацерватная фаза.

$[G^*]$ для каждого момента времени τ рассчитывали из комплексного модуля G^* по уравнению:

$$[G^*](\tau) = \frac{G^*(\tau) - G_0^*}{G_\infty^* - G_0^*}, \quad (1)$$

где G_0^* и G_∞^* – начальное и предельное значения комплексного модуля G^* .

Измерения G^* проводили в течение 16000 с после помещения образца в измерительную ячейку реометра и достижения температуры внутри ячейки 4.00°C. После 12000 с изменения G^* (и, соответственно, $[G^*]$) были минимальны. Кинетику золь→гель перехода в исследованных системах проанализировали с использованием кинетической модели первого порядка, описывающей рост во времени доли макромолекул желатина и агара в спиральной конформации, формирующих 3D-сетку геля, иначе – рост степени конверсии биополимеров $\chi(\tau)$:

$$\chi(\tau) = 1 - Ae^{-k\tau}, \quad (2)$$

где A – подгоночный коэффициент; k – константа скорости 1-го порядка.

Данная модель, известная как уравнение Колмогорова–Аврами, широко используется в теории кристаллизации [3] и гелеобразования [4] полимеров, в частности – желатина [5]. χ желатина может быть определена, например, путём измерений удельного оптического вращения [5], интегральной интенсивности сигналов протонов [6] или комплексного модуля G^* [1,4] в процессе золь→гель перехода. В последнем случае χ приобретает смысл $[G^*]$ [7]. Таким образом, модель кинетики золь→гель перехода исследуемых нами желатинсодержащих систем (9) приобретает рабочую форму:

$$[G^*](\tau) = \frac{G^*(\tau) - G_0^*}{G_\infty^* - G_0^*} = 1 - Ae^{-k\tau}. \quad (3)$$

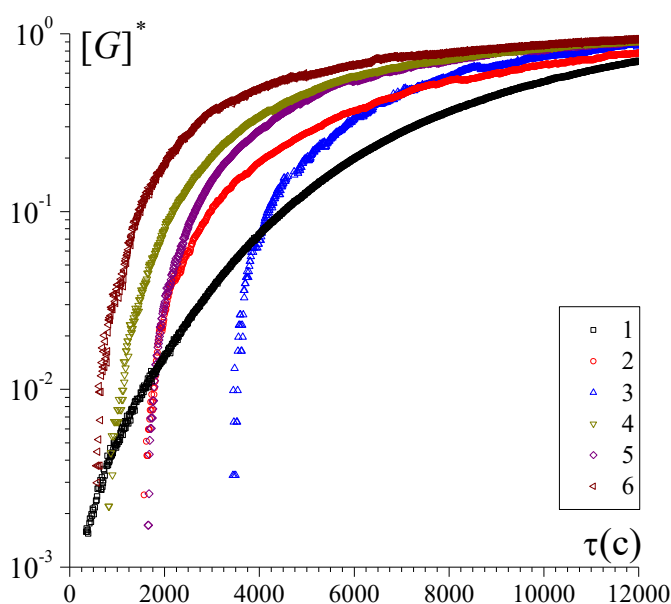


Рисунок 1 – Кинетика золь→гель перехода $[G^*] = f(\tau)$ РЖК (1) и смесей РЖК–агар (2–6) при частоте $f = 1$ Гц и амплитуде деформации $\gamma = 0.1\%$. $C_{\text{РЖК}} = 10\%$; $C_A, \%$: 0.2 (2), 0.4 (3), 0.6 (4), 0.8 (5), 1.0 (6); начальная температура 40°C ; температура измерений 4.00°C ; $\text{pH}_{\text{нат}} 5.2\text{--}5.7$.

Кинетической моделью (3) аппроксимировали кривые, представленные на рис. 1, с коэффициентом детерминации r^2 для всех исследованных систем в пределах от 0.876 до 0.994. В таблице 1 приведены рассчитанные из модели (3) константы кинетики гелеобразования k РЖК и комплексов РЖК–агар.

Таблица 1. Константы кинетического уравнения золь→гель перехода РЖК и комплексов РЖК–агар. $C_{\text{РЖК}} = 10\%$

$C_A, \%$	$Z, \text{Г}_A/\text{Г}_{\text{РЖК}}$	A	$G_\infty^*, \text{Па}$	$k, \text{с}^{-1}$
0	0	1.25	27.4	$1.05 \cdot 10^{-4}$
0.2	0.02	1.36	138	$1.46 \cdot 10^{-4}$
0.4	0.04	1.45	526	$1.74 \cdot 10^{-4}$
0.6	0.06	1.34	1020	$2.00 \cdot 10^{-4}$
0.8	0.08	1.37	1340	$1.97 \cdot 10^{-4}$
1.0	0.10	1.19	1840	$2.19 \cdot 10^{-4}$

Как видно из таблицы 1, значения подгоночного коэффициента A образцов при росте Z немонотонно меняются в довольно узких пределах от 1.19 до 1.45, тогда как предельное значение G_{∞}^* возрастает примерно в 67 раз (от 27.4 Па для «чистого» РЖК до 1840 Па при $Z = 0.10$ г_А/г_{РЖК}). В этих же пределах Z гелеобразование ускоряется примерно в 2 раза, при этом относительно постоянное значение константы скорости k ($\sim 2 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹) достигается уже при $Z = 0.06$ г_А/г_{РЖК}. Однако даже такое значение константы скорости примерно в 3 раза уступает k коммерческих образцов бычьего и свиного желатина (соответственно $5.9 \cdot 10^{-4}$ и $6.3 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹). И это несмотря на то, что $C_{РЖК}$ составляла 10%, а $C_{БЖК}$ и $C_{СЖК}$ – по 6.67% [1].

Влияние pH на упругость гидрогелей

Исследовали влияние pH на упругость гидрогелей комплексов РЖК–агар. В качестве критерия упругости рассматривали квазиравновесный модуль упругости на плато G'_{pl} [8,9], найденный из частотных зависимостей модуля накопления $G'(\omega)$ комплексных гидрогелей при разных pH. В качестве примера на рис. 2 представлены частотные зависимости модулей накопления $G'(\omega)$ и потерь $G''(\omega)$ для гидрогелей комплекса РЖК–агар при $C_{РЖК} = 10\%$ и $Z = 0.1$ г_А/г_{РЖК} в области pH от 3.0 до 8.0. Подобные зависимости также были получены для комплексных гидрогелей при Z , равном 0.02, 0.04 и 0.08 г_А/г_{РЖК}. Для всех исследованных систем зависимости $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ снимали при амплитуде деформации $\gamma = 0.1\%$, где гидрогели находились в области линейной вязкоупругости, как было предварительно установлено по амплитудным зависимостям $G'(\gamma)$.

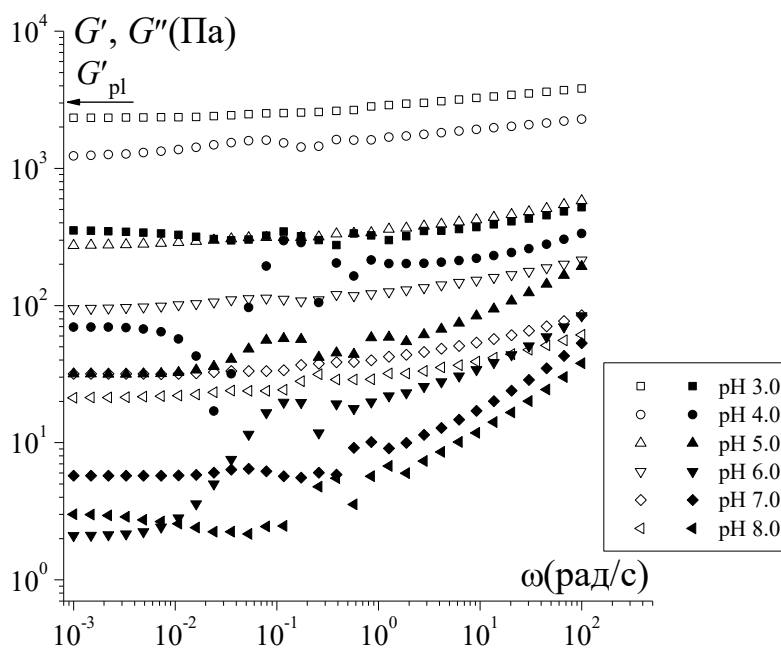


Рисунок 2 – Частотные зависимости модуля накопления $G'(\omega)$ (пустые символы) и модуля потерь $G''(\omega)$ (закрашенные символы) гидрогелей комплекса РЖК–агар ($C_{РЖК} = 10\%$, $Z = 0.1$ г_А/г_{РЖК}) при разных значениях pH; $\gamma = 0.1\%$, 4.00°C.

G'_{pl} определяли при малых частотах (до 10^{-1} рад/с), где наблюдалось практически постоянное значение G' . В этой области значения G' превышали значения G'' примерно на 1 десятичный порядок. При дальнейшем увеличении ω зависимости $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ начинают сближаться. Особенно это характерно для гидрогелей при pH 7.0–8.0 в области высоких

частот (до 10^2 рад/с) (см. рис. 2). В целом можно отметить, что исследованные водные системы комплексов РЖК–агар во всей исследованной области рН проявляют твердообразное поведение, типичное для физических гелей [10].

Процедура оценки G'_{pl} показана на рис. 2 на примере гидрогеля РЖК–агар при $Z = 0.1$ г_А/г_{РЖК} и рН 3.0. На рис. 3 представлены зависимости квазиравновесного модуля упругости на плато G'_{pl} гидрогелей РЖК–агар от рН, аппроксимированные линейными функциями (с коэффициентом детерминации r^2 от 0.860 до 0.982) (а); а также – зависимость функции падения модуля упругости на плато dG'_{pl}/dpH (определёна как тангенс угла наклона аппроксимационных линий $G'_{pl}(pH)$) от концентрации агара C_A (б).

Показано, что при движении рН из кислой в слабощелочную область упругость гидрогелей значительно уменьшается, G'_{pl} падает на величину от 0.5 десятичного порядка (при $C_A = 0.2$ –0.4%, соответственно $Z = 0.02$ –0.04 г_А/г_{РЖК}) до 2 порядков (при $C_A = 0.8$ –1.0%, соответственно $Z = 0.08$ –0.10 г_А/г_{РЖК}) (см. рис. 3а). Таким образом, при росте C_A увеличение рН всё больше влияет на падение упругости гидрогелей РЖК–агар (см. рис. 3б). Падение G'_{pl} гелей РЖК–агар при движении рН из кислой в щелочную область можно объяснить тем, что в кислой среде остатки *His*, *Arg* и *Lys* желатина протонированы, а остатки *Asp* и *Glu*, напротив, деионизированы [2]. Это создаёт благоприятные условия для электростатического взаимодействия РЖК с агаром при формировании комплексов и уменьшает электростатическое отталкивание отрицательных зарядов биополимеров. В результате создаются благоприятные условия для выпадения коацерватной фазы в водных дисперсиях [2] и формирования упругой 3D-сетки в гидрогелях комплексов РЖК–агар. В щелочной области (особенно выше *pI* желатина) в связи с депротонированием *His*, *Arg* и *Lys* и ионизацией *Asp* и *Glu*, РЖК и агар имеют одинаковый отрицательный заряд, что ослабляет их электростатическое притяжение и усиливает отталкивание. В итоге формирование 3D-сетки затруднено, упругость гидрогелей комплексов РЖК–агар падает.

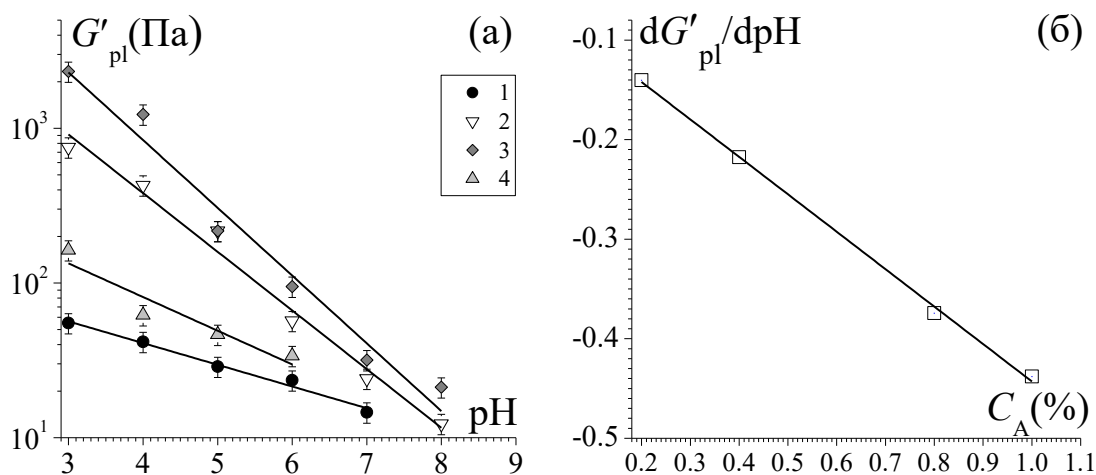


Рисунок 3 – (а) Зависимость модуля упругости на плато G'_{pl} от рН гидрогелей комплексов РЖК–агар. $C_{РЖК} = 10\%$; C_A , %: 0.2 (1), 0.4 (2), 0.8 (3), 1.0 (4); 4.00°C. (б) Зависимость функции падения модуля упругости на плато dG'_{pl}/dpH от C_A .

Микроструктура гелей

Микроструктура геля, сформированного РЖК без добавок агара, существенно отличается от микроструктуры геля комплексов РЖК–агар. Это хорошо видно при

визуальном сравнении микрофотографий ксерогелей РЖК и биополимерных комплексов, представленных на рис. 4. Массовое соотношение Z биополимеров в комплексе составляет $0.8 \text{ Г}_A/\text{Г}_{\text{РЖК}}$, что соответствует верхней границе формирования стехиометричных комплексов РЖК–агар [2].

Видно, что ксерогель РЖК имеет ячеистую структуру, структурные ячейки ксерогеля упорядочены, расположены параллельно друг другу и имеют вытянутую форму (см. рис. 4а). В структуре ксерогеля комплекса РЖК–агар наблюдаем тонкую мембраноподобную плёнку (вероятно, сформированную агаром) с повышенной плотностью. При большом увеличении под плёнкой просматриваются стандартные ячейки РЖК (см. рис. 4б). Кроме того, сильно отличаются друг от друга и размеры ячеек ксерогелей «чистого» РЖК и комплексов РЖК–агар. На рис. 4в продемонстрированы гистограммы распределения эквивалентных диаметров ячеек двух исследованных ксерогелей $d_{\text{экв}}$. Если распределение $d_{\text{экв}}$ РЖК очень широкое со средним $d_{\text{экв}}$, равным $(2.1 \pm 1.7) \text{ мкм}$ (см. гистограмму РЖК), то распределение $d_{\text{экв}}$ РЖК–агар достаточно узкое, средний $d_{\text{экв}}$ примерно в 10 раз меньше и составляет $(0.25 \pm 0.18) \text{ мкм}$ (см. гистограмму РЖК–агар).

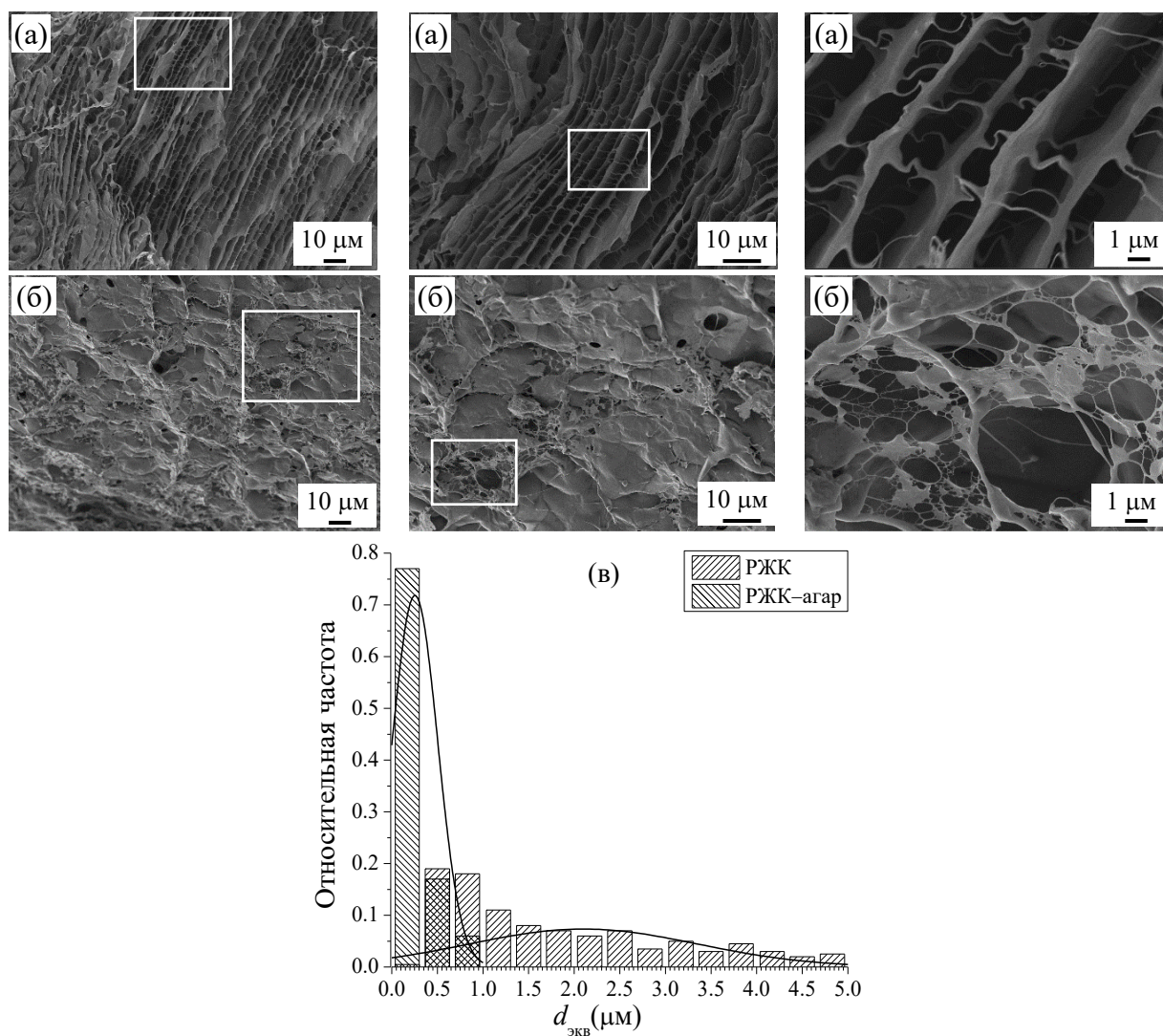


Рисунок 4 – Микрофотографии СЭМ с разным увеличением ксерогелей РЖК (а) и комплексов РЖК–агар с массовым соотношением $Z = 0.8 \text{ Г}_A/\text{Г}_{\text{РЖК}}$ (б); гистограммы распределения эквивалентных диаметров $d_{\text{экв}}$ ячеек ксерогелей РЖК и РЖК–агар (в).

Анализ экспериментальных данных позволяют предположить, что в микроструктура комплексных гелей РЖК–агар представляет собой сплошную 3D-сетку агара «армированную» включёнными в неё фрагментами 3D-сетки РЖК. На микрофотографиях (см. рис. 4б) хорошо видно, как сетка агара «обволакивает» фрагменты сетки РЖК. При этом агар ускоряет золь→гель переход РЖК (см. таблицу 1), что можно объяснить способностью агара при взаимодействии с желатином увеличивать долю его макромолекул в конформации тройной спирали. Ранее методом Фурье ИК-спектроскопии было обнаружено подобное влияние на вторичную структуру желатина других анионных полисахаридов: к-каррагинана [11,12] и альгината натрия [13,14]. По-видимому, в совместной структуре комплексного геля РЖК связан с агаром главным образом электростатически, на что указывает сильная зависимость G'_{pl} геля от pH (см. рис. 3).

1.2. Гели комплексов желатин–каппа-каррагинан

Изменение свойств гидрогелей желатина из млекопитающих (желатин из свиной кожи, 90 – 110 Bloom (Sigma – Switzerland, G6144, Lot № VCBR5299V) и рыбного желатина желатина, полученного в нашей лаборатории из кожи Атлантической трески [1], в результате введения добавок каппа-каррагинана (Sigma-Aldrich, USA, средневязкостная молекулярная масса $M_n = 430$ kDa, без дополнительной очистки) исследовали методом 3D-реометрии в условиях сдвиговой деформации, включая режим установившегося течения и динамический механический анализ. Все исследованные гидрогели были сформированы при охлаждении соответствующих водных дисперсий – «прекурсоров» до 4 °С, и выдержки при данной температуре в течение 18 ч. Материалы, методика формирования гидрогелей и методы исследования описаны в Приложении.

Переход гель-золь при повышении температуры

Температурное сканирование модулей накопления (G') и потерь (G'') гелей позволяет определить температуру плавления (температуру гель-золь перехода). Экспериментальные данные для желатина и желатин/к-каррагинан представлены на рис. 5.

Температура плавления определяется как точка пересечения составляющих комплексного модуля упругости с повышением температуры. При сравнении двух видов желатина без полисахарида видно, как на рис. 5а, температура плавления геля из свиного желатина равна 29 °С, в то время как для рыбного желатина она значительно ниже и составляет около 18 °С (рис. 5в).

Более низкая температура плавления рыбного желатина является одним из факторов, ограничивающих его широкое применение в пищевой промышленности [15]. Введение к-каррагинана повышает температуру плавления гелей до 42 и 44 °С соответственно (рис. 5б, г). Следует предположить, что основной причиной наблюдаемого эффекта является образование комплексов между биополимерами и трансформация их надмолекулярной структуры [16,17].

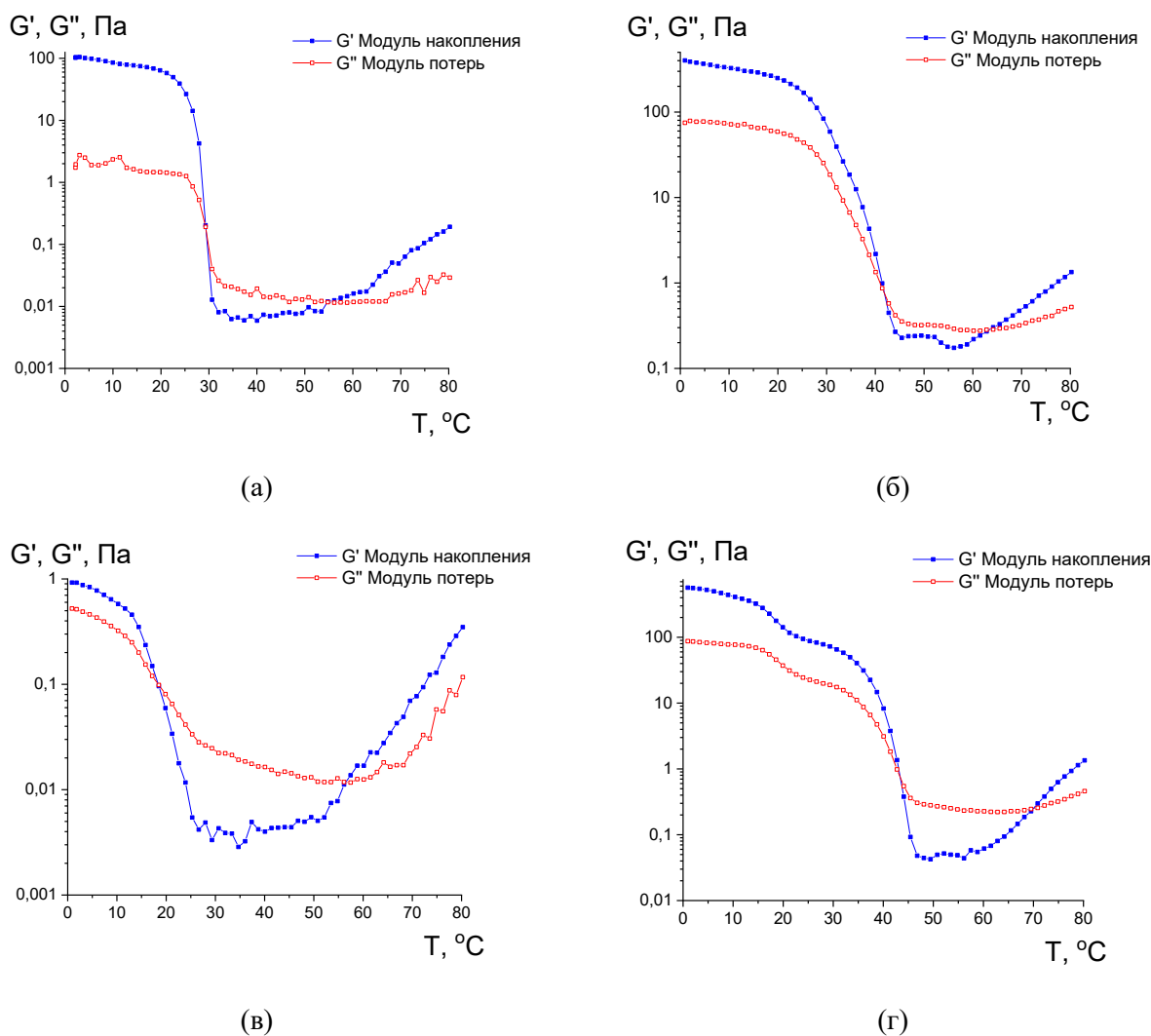


Рисунок 5 – Температурные зависимости модуля накопления G' (закрашенные символы) и модуля потерь G'' (пустые символы) для гидрогелей МЖ (а), МЖ/κ-каррагинан (б), РЖ (в), РЖ/κ-каррагинан (г). $Z = 0,8$.

Вторая точка пересечения модулей накопления и потерь, наблюдаемая при высоких температурах (рис. 5), по-видимому, связана с разрушением (денатурацией) желатина и десольватацией биополимеров, что приводит к появлению новой структуры в системе, обусловленной превышением модуля накопления над модулем потерь. Введение κ-каррагинана увеличивает температуру денатурации желатина из млекопитающих с 55 до 64 °С, а рыбного желатина – с 56 до 70 °С, что свидетельствует о стабилизирующем действии полисахарида и повышении устойчивости желатинов к термическому разрушению.

Вязкоупругость гидрогелей желатина/κ-каррагинана

Вязкоупругие свойства гидрогелей желатин/κ-каррагинан были изучены с использованием метода колебательного сдвига с большой амплитудой [18]. На рис. 6 показаны модули накопления и потерь при больших деформациях в зависимости от амплитуды деформации при различных температурах. Интересно, что гидрогель из рыбного желатина обладает вязкоупругостью вплоть до значений амплитуды деформации чуть

больше 10% (рис. 6б), в то время как желатин из млекопитающих проявляет нелинейность при несколько меньших значениях – около 8% (рис. 6а).

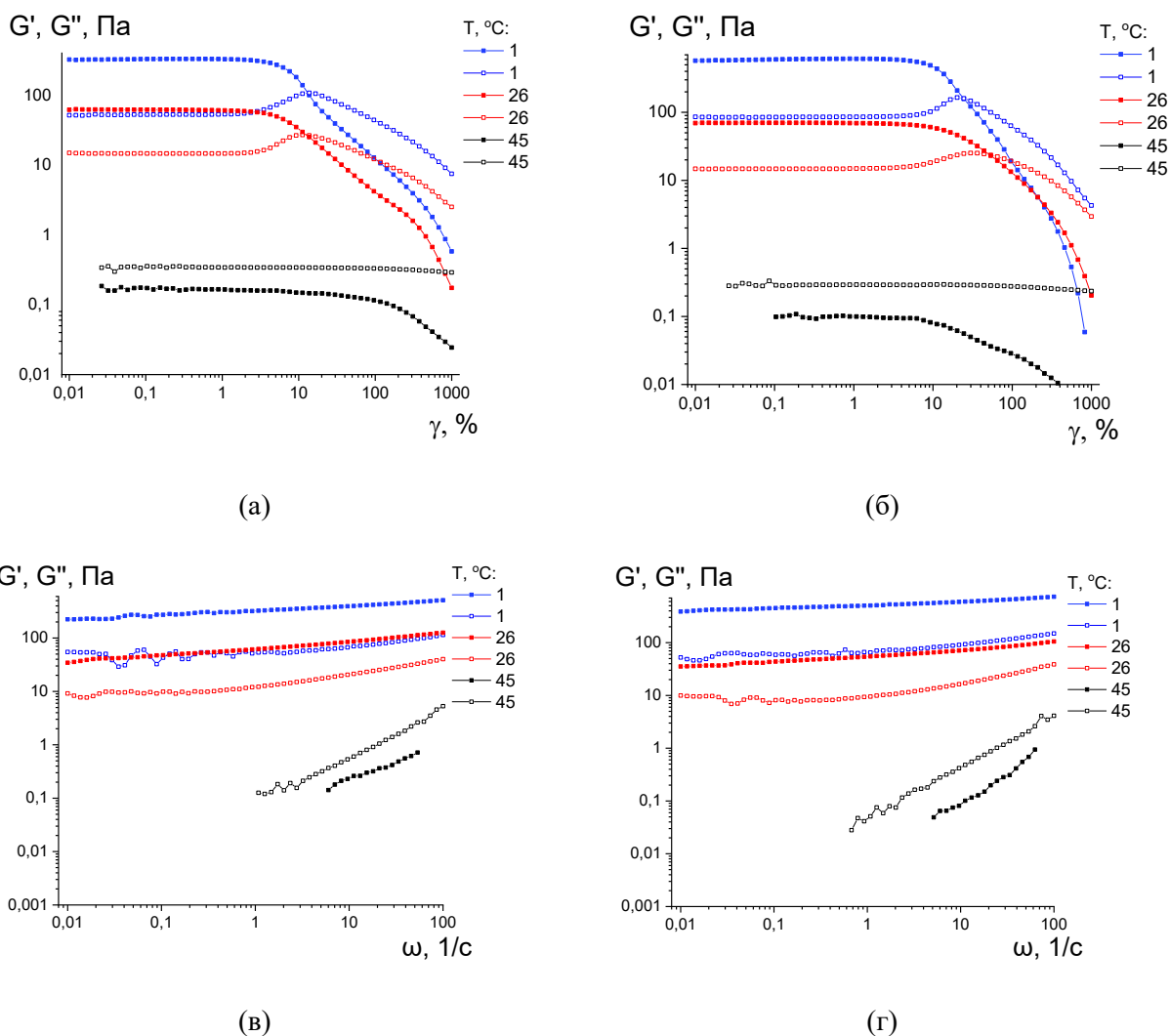


Рисунок 6 – Зависимости модуля накопления G' (закрашенные символы) и модуля потерь G'' (пустые символы) от напряжения при частоте $f = 1$ Гц и от частоты ω при $\gamma = 0,1\%$ для МЖ (а), РЖ (б), МЖ/κ-каррагинан (в), РЖ/κ-каррагинан (г). $Z = 0,8$.

Уменьшение значений модуля накопления гелей при температуре 1 и 26°C в нелинейной области вязкоупругости происходит монотонно с увеличением деформации, в то время как значения модуля потерь проходят через максимум. Такое поведение отражает изменения в структуре гидрогеля. А после разрушения межмолекулярных ван-дер-ваальсовых взаимодействий при определенном пороговом напряжении происходит последующая ориентация цепочек биополимеров, приводящая к снижению модуля накопления [19]. При температуре 45°C модуль потерь превышает модуль накопления во всем исследуемом диапазоне амплитуды деформации, что характерно для жидких систем.

В линейной области вязкоупругих свойств (рис. 6в, г) при температуре 1 и 26°C модуль упругости гидрогелей практически не зависит от частоты и превышает модуль потерь, что является прямым свидетельством твердого состояния материала. Следует отметить, что при температуре 1°C модуль накопления гидрогеля из рыбного желатина/κ-каррагинана примерно в два раза выше, чем у его аналога из свиного желатина. Таким

образом, наблюдается укрепляющий эффект ионного полисахарида, который повышает вязкоупругие свойства рыбного желатина, который становится сопоставимым (и даже превосходящим) по вязкоупругим свойствам желатин из свиной кожи с к-каррагинаном при том же соотношении.

Кривые текучести гидрогелей желатина/к-каррагинана

Кривые течения гидрогелей желатин/к-каррагинан при 1 и 26°C, измеренные в режимах сканирования скорости сдвига, наглядно демонстрируют неньютоновское поведение (рис. 7). Известно, что физические гидрогели желатин/к-каррагинана, образующиеся при температуре 1 и 26°C, относятся к текучим системам [20]. Полученные кривые течения были аппроксимированы в рамках реологических моделей Кэссона и Гершеля-Балкли, а рассчитанные значения пределов текучести $\sigma_{Y,C}$ для модели Кэссона и $\sigma_{Y,HB}$ модели Гершеля-Балкли приведены в таблице 2. Понижение температуры приводит к значительному увеличению предела текучести, как и в случае с модулем упругости (рис. 6). Как видно, оба параметра увеличиваются с понижением температуры, демонстрируя рост прочности и жесткости трехмерной сетки в комплексном гидрогеле желатин/к-каррагинан. Массовое соотношение к-каррагинан/желатин также влияет на предел текучести и модуль упругости, как показано в [21].

Сравнительный анализ реологических характеристик гелей показывает (таблица 2), что для рыбного желатина при низких температурах (1°C) предел текучести превышает аналогичный показатель для системы с желатином из млекопитающих. При более высоких температурах (26°C) значения прочности обеих систем становятся сопоставимыми. Аналогичная картина наблюдается и для модулей накопления (жесткости) гидрогелей, показанных на рис. 6. Как видно, оба параметра увеличиваются с понижением температуры при замене желатина из млекопитающих на рыбный, что свидетельствует об увеличении гидрогелевой сетки, образованной белком и полисахаридными супрамолекулярными комплексами. Как правило, реологические характеристики гелей повышаются с увеличением соотношения полисахаридного и желатинового компонентов [17].

Таблица 2 - Пределы текучести желатиновых гидрогелей МЖ и РЖ с к-каррагинаном, рассчитанные с использованием моделей Кэссона и Гершеля-Балкли при температурах 1 и 26°C

Система	$\sigma_{Y,C}$, Па		$\sigma_{Y,HB}$, Па	
	1 °C	26 °C	1 °C	26 °C
МЖ-к-карр	4.9±0.3	1.7±0.1	6.1±0.4	1.6±0.1
РЖ-к-карр	12.5±0.9	2.7±0.2	14.3±1.0	1.3±0.1

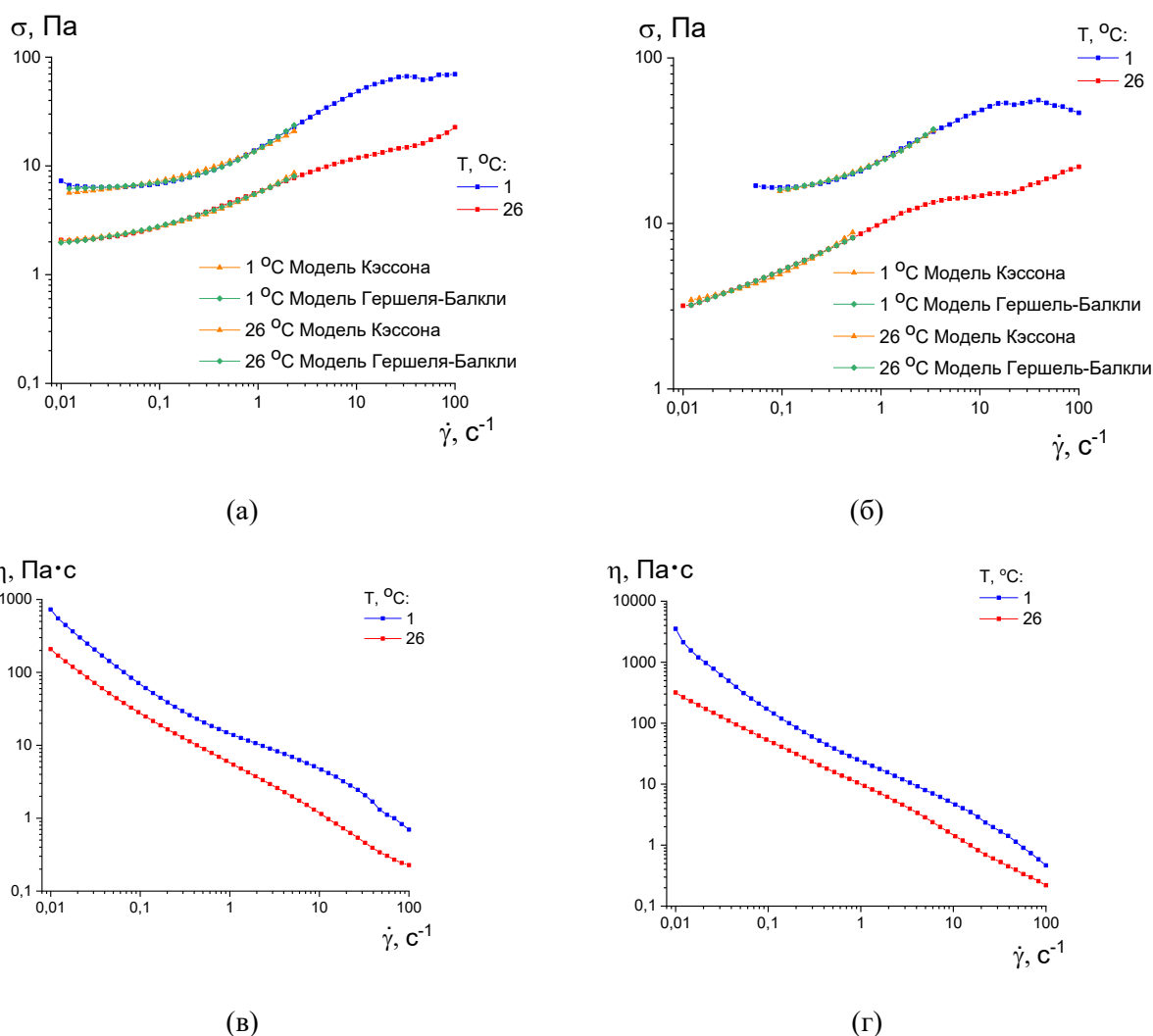


Рисунок 7 – Кривые текучести и их аппроксимация с помощью моделей Кэссона и Гершеля-Балкли для гидрогелей МЖ (а), РЖ (б), МЖ/к-каррагинан (в), РЖ/к-каррагинан (г) при 1 и 26°C. $Z = 0,8$.

Ползучесть и восстановление гидрогеля при сдвиге

Вязкоупругие свойства гидрогелей желатин/к-каррагинан были изучены в режиме деформации при постоянном напряжении сдвига и его последующего восстановления после разгрузки. Кривые ползучести и восстановления исследованных гелей при 1°C показаны на рис. 8.

Форма кривых ползучести и восстановления для комплексных гидрогелей желатин/к-каррагинан типична для реальных вязкоупругих материалов [22]. Полученные кривые были аппроксимированы в рамках реологической модели Бюргерса, расчетные параметры приведены в таблице 3. Анализ полученных данных позволяет отметить незначительное повышение упругих свойств (характеризующихся мгновенным модулем упругой деформации G_1 , а также степенью упругости B) комбинированных гелей при замене животного желатина на рыбный. Этот эффект свидетельствует об укреплении трехмерной сетки комбинированного гидрогеля, увеличении его жесткости и, соответственно, способности противостоять сдвиговой деформации [23]. В данном случае упругость (модуль медленной упругой деформации G_2) и нулевая вязкость (стационарная вязкость η_1) компоненты реологических свойств и связаны, соответственно, с обратимой и необратимой перестройкой структурных элементов трехмерной сетки комбинированного

гидрогеля. Они достигают высоких значений в случае рыбного желатина при $\sigma_0 = 5$ Па и в 4-5 раз превышают аналогичные показатели для комплексных гидрогелей с желатином из свиной кожи, что свидетельствует об изменении вязкой составляющей комбинированного гидрогеля.

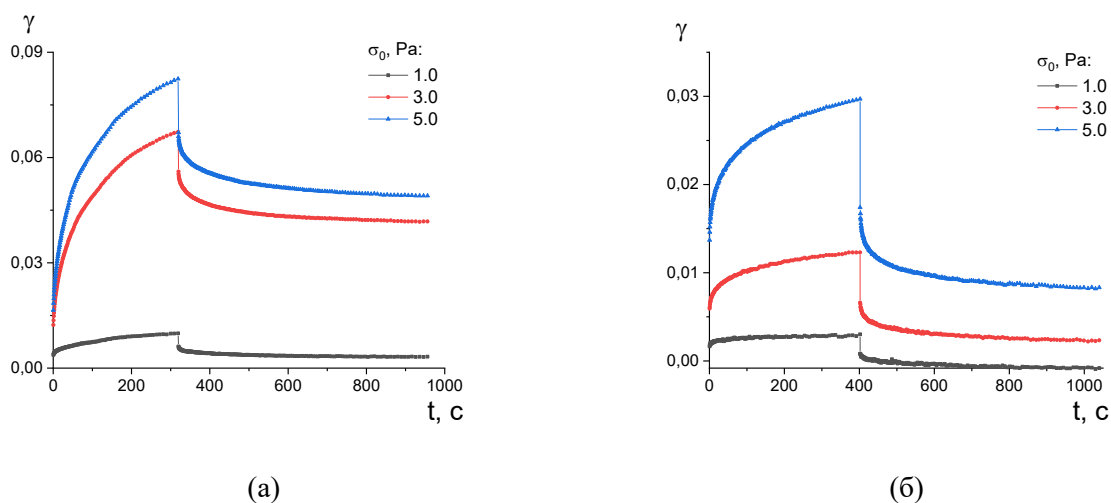


Рисунок 8 – Сдвиговая ползучесть при различных напряжениях сдвига и кривые восстановления ползучести для гидрогелей МЖ/к-каррагинан (а) и РЖ/к-каррагинан (б) при 1 °С. $Z = 0,8$

Таблица 3 - Реологические параметры комбинированных гидрогелей МЖ-к-карр и РЖ-к-карр, рассчитанные с использованием модели Бюргерса при $T = 1$ °С. $Z = 0,8$.

Система	Напряжение	G_1	G_2	G_3	$\eta_1, \text{кПа}\cdot\text{с}$	$\lambda, \text{с}$	$B, \%$
МЖ-к-карр	1	240±10	480±30	100±5	76±5	26±2	66±3
	2	670±30	360±20	133±7	87±6	25±1	36±2
	3	1380±50	750±40	310±10	230±10	27±2	39±2
РЖ-к-карр	1	550±20	1528±80	330±10	84±6	19±1	94±5
	2	1410±60	2980±90	730±30	1090±70	24±1	81±4
	3	1660±70	3290±90	840±40	1270±80	24±1	72±3

Микроструктура гидрогелей

Гидрогель из свиного желатина (в сравнении с рыбным желатином) имеет менее упорядоченную структуру с удлинёнными порами неправильной формы, средний размер которых составлял около $1,6 \pm 0,8$ мкм (рис. 9а).

Стенки пор представляют собой непрерывные извилистые образования, создающие плотную сетчатую структуру. Гидрогель рыбного желатина обладает высокоорганизованной пористой структурой, характеризующейся удлинёнными ячеистыми структурами, ориентированными преимущественно параллельно друг другу (рис. 9в). Эти поры образуют узкие извилистые каналы, разделённые тонкими поперечными перегородками со средним размером пор $2,1 \pm 1,7$ мкм. Эти структурные различия могут быть связаны с более низкой температурой плавления геля, наблюдаемой у рыбного желатина (18 °С) по сравнению со свиным желатином (29 °С), поскольку более организованная, но менее плотная структура

рыбного желатина, вероятно, обеспечивает более слабые межмолекулярные взаимодействия.

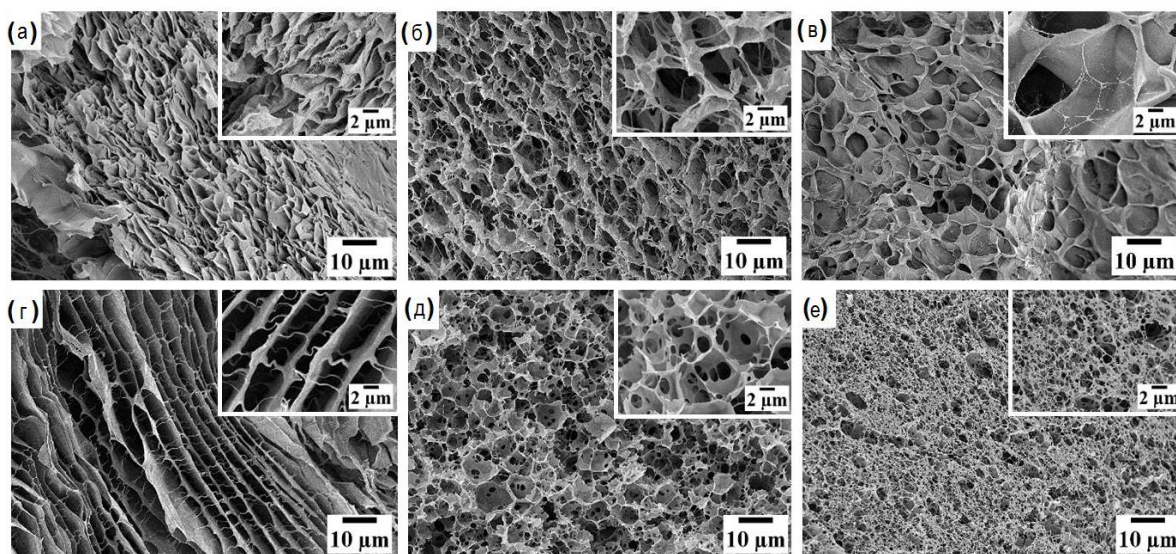


Рисунок 9 – СЭМ-изображения 2% МЖ (а), МЖ/κ-каррагинан $Z = 0,4$ (б), МЖ/κ-каррагинан $Z = 0,8$ (в), 2% РЖ (г), РЖ/κ-каррагинана $Z = 0,4$ (д), РЖ/κ-каррагинана $Z = 0,8$ (е).

Добавление κ-каррагинана в массовом соотношении $Z = 0,4$ вызвало контрастные морфологические изменения в обоих типах желатина. Для свиного желатина введение каррагинана при $Z = 0,4$ преобразует удлиненную, неправильную морфологию пор в более организованный трехмерный каркас (рис. 9б). Тонкие фибриллярные структуры создают крупные первичные поры в желатине из млекопитающих, величиной $3,4 \pm 1,5$ мкм с меньшими вторичными порами диаметром $2,2 \pm 1,0$ мкм (рис. 10).

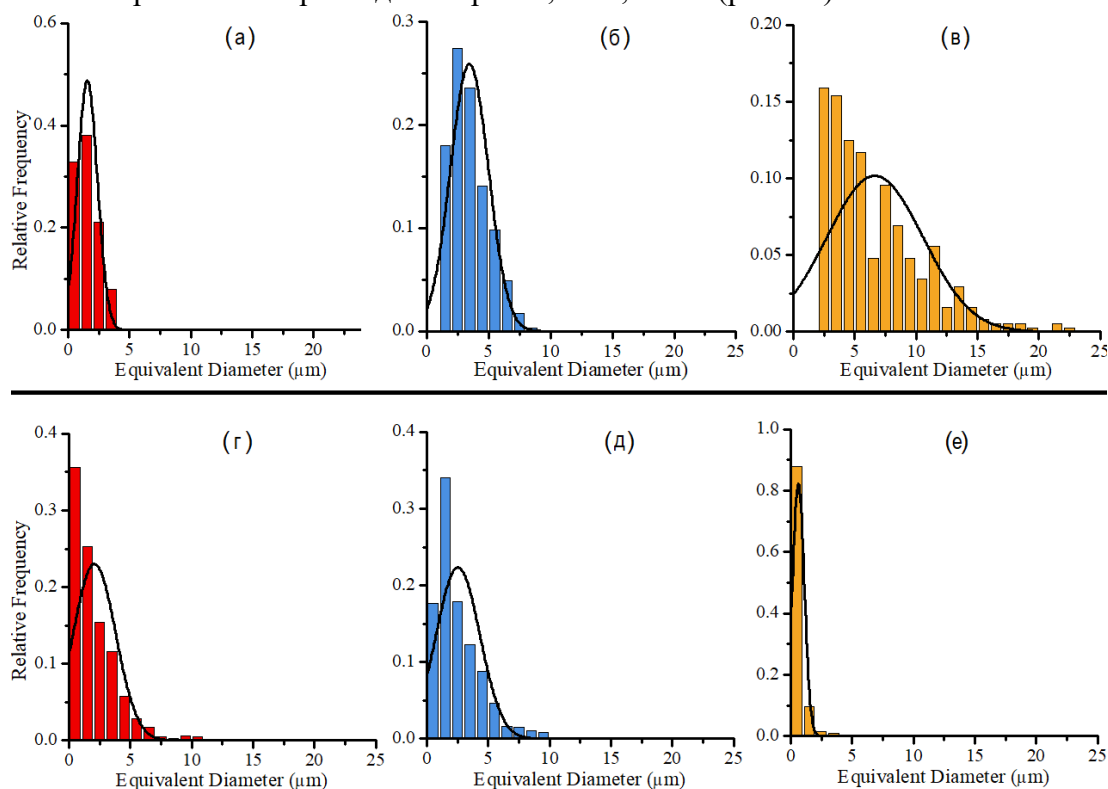


Рисунок 10 – Гистограммы распределения пор по размерам для гидрогелей МЖ: МЖ (а), МЖ/κ-каррагинан $Z = 0,4$ (б), МЖ/κ-каррагинан $Z = 0,8$ (в), РЖ (г), РЖ/κ-каррагинан $Z=0,4$ (д), РЖ/κ-каррагинан $Z=0,8$ (е)

В композитных гелях на основе рыбного желатина высокоупорядоченная структура существенно изменяется с образованием крупных полостей диаметром более 6,0 мкм с нечетко очерченными границами (рис. 9д). Наблюдаются вторичные поры со средними размерами $2,5 \pm 1,8$ мкм, что свидетельствует о формировании иерархической организации пористой сети. Эта структурная перестройка может быть связана с улучшенными механическими свойствами, о чем свидетельствует существенное повышение температуры плавления геля до 42°C для комплексных систем с желатином из свиной кожи и до 44°C - для рыбного желатина.

При более высоких концентрациях к-каррагинана ($Z = 0,8$) оба комплексных геля демонстрируют заметно отличающиеся архитектурные особенности, что может быть связано с их превосходными реологическими характеристиками. Гели из свиного желатина с каррагином при $Z = 0,8$ образуют большие полости диаметром от 15 до 20 мкм с сохранением внутренней сложной пористой структуры со средним размером пор $6,6 \pm 3,9$ мкм (рис. 9в, 10). Толщина стенок пор существенно увеличивается, и между структурными элементами наблюдаются взаимосвязанные нити размером около 150 нм.

Комплексные гели из рыбного желатина претерпевают существенную трансформацию, образуя ультратонкие мембраноподобные структуры, содержащие множество пор диаметром 600 ± 500 нм (рис. 9е, 10). Переход от нерегулярных, удлиненных пор к более упорядоченной структуре с более толстыми стенками согласуется с повышенными значениями предела текучести, составляющими $12,5 \pm 0,9$ Па для гелей из рыбного желатина с каррагином, по сравнению с системами, где использовали свиной желатин и к-каррагинан, для которых предел текучести $4,9 \pm 0,3$ Па при 1°C .

Введение к-каррагинана в желатиновый гидрогель приводит к противоположным структурным тенденциям в двух желатиновых системах, которые улучшают механические свойства за счет различных механизмов. Комплексные гели с желатином из свиной кожи изменяют форму пор от неправильной к упорядоченной, с более толстыми стенками. Комплексные гели из рыбного желатина обладают наноразмерной пористостью с плотной сетью тонких взаимосвязей, которые, вероятно, максимизируют межмолекулярные контактные соединения и повышают стабильность супрамолекулярных комплексов.

1.3. Гели комплексов рыбный желатин–хитозан

Реологические свойства гидрогелей рыбного желатина и комплексов рыбного желатина с хитозаном исследовали методом 3D-реометрии в условиях сдвиговой деформации (динамический механический анализ). Образец рыбьего желатина из кожи холодноводных рыб типа А был предоставлен компанией Sigma–Aldrich (Канада). Образец хитозана был получен из панцирей креветок и предоставлен компанией Sigma–Aldrich (Исландия) и использовался без дополнительной очистки. Все исследованные гидрогели были сформированы при охлаждении соответствующих водных дисперсий – «прекурсоров» до 4°C), и выдержки при данной температуре в течение 20 ч. Методика формирования гидрогелей детально описана в Приложении.

Вязкоупругость гелей

Вязкоупругие свойства гидрогелей рыбного желатина и комплексных гидрогелей рыбного желатина с хитозаном, полученные в режиме динамического механического

анализа, представлены на рис. 11б. Частотные зависимости модуля накопления $G'(\omega)$ и модуля потерь $G''(\omega)$ в линейной области вязкоупругого поведения материала (при малой амплитуде деформации, $\gamma_0 = 1\%$) демонстрируют постоянное значение модуля накопления G' (модуль плато G'_{pl}) в широком диапазоне частот (до $\omega \sim 1$ рад/с). В этом случае модуль накопления превышает модуль потерь $G' > G''$, что характерно для физических гелей, демонстрирующих поведение, подобное твердому веществу [7].

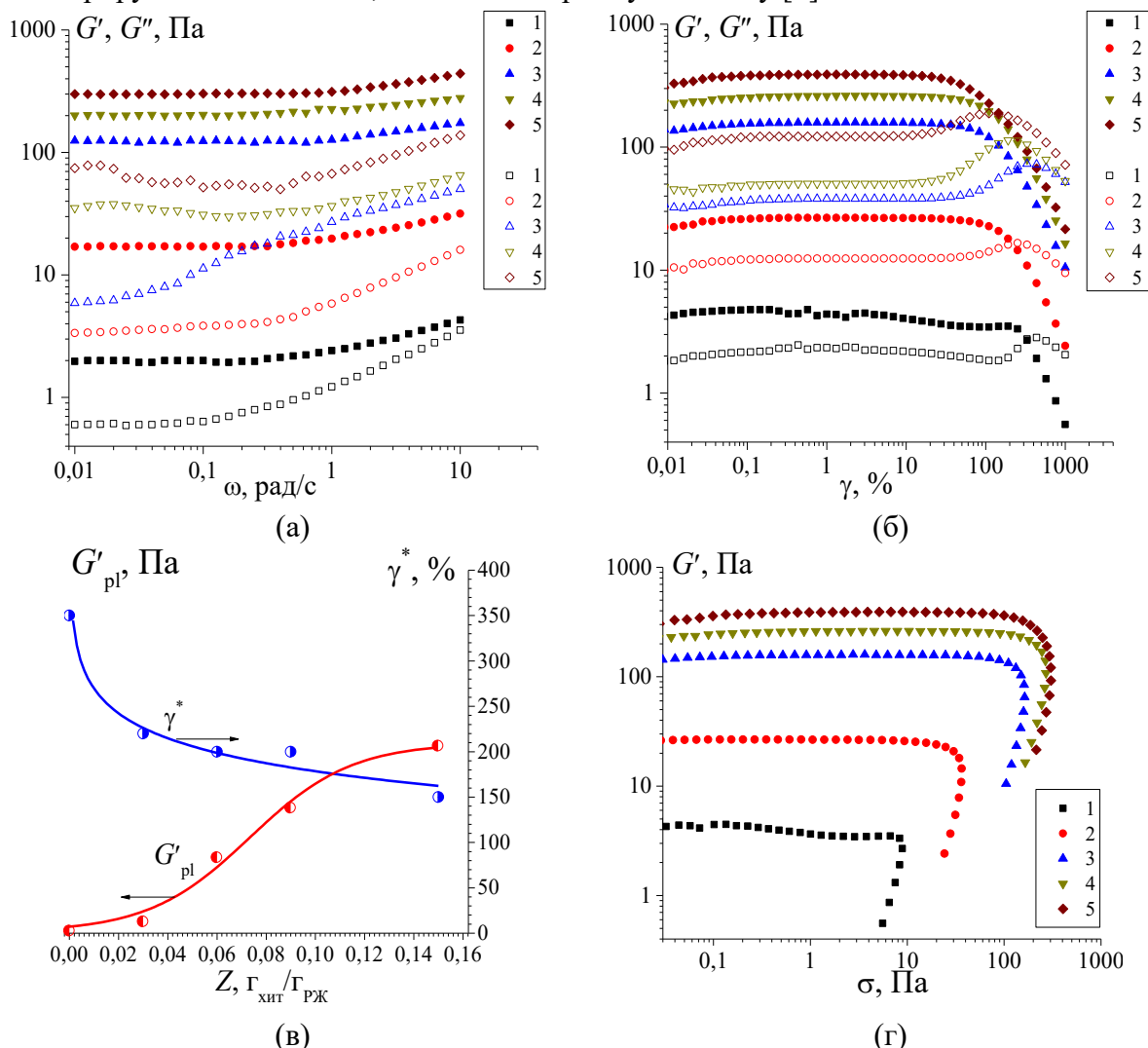


Рисунок 11 – Зависимости модуля накопления G' (закрашенные точки) и модуля потерь G'' (полые точки) **(а)** от частоты ω при деформации $\gamma = 1\%$ и **(б)** от деформации γ при частоте $f = 1$ Гц; **(в)** – зависимости критической деформации γ^* , модуль упругости при хранении на плато G'_{pl} при массовом соотношении хитозана и желатина Z ; **(г)** - колебания амплитуды напряжений при частоте $f = 1$ Гц для гидрогелей рыбного желатина и комплексных гидрогелей рыбного желатина с хитозаном при $C_{РЖ} = 10$ масс.% и различных массовом соотношении хитозана и желатина Z (Γ_{ch}/Γ_{FG}): 0 (1), 0.03 (2), 0.06 (3), 0.09 (4), 0.15 (5)

Это характерно для желатиновых гелей, а также для желатин-полисахаридных комплексных гелей [20]. Жесткость (модуль накопления) комплексного гидрогеля в условиях, когда концентрация хитозана недостаточна для самостоятельного гелеобразования, превышает жесткость геля рыбного желатина (рис. 11в); эффект усиливается с увеличением содержания полисахаридов, которые проявляют структурные

изменения и укрепление сетки комплексного геля при увеличении массового соотношения хитозана и желатина, Z .

Для изучения упруго-вязких свойств гидрогелей вне линейного диапазона был использован тест на колебательный сдвиг большой амплитуды (LAOS) [24]. На рис. 11б показаны колебания амплитуды деформации, иллюстрирующие также, что упругое поведение преобладает над вязким в линейном вязкоупругом диапазоне. Следует отметить, что гидрогель рыбного желатина демонстрирует линейность вязкоупругого поведения в широком диапазоне амплитуд деформации приблизительно до 200% (предельное значение $\gamma_L \approx 200\%$); с увеличением соотношения хитозана и желатина в комплексном гидрогеле линейная область становится короче и при $Z = 0,15 \gamma_L$ уменьшается на порядок (рис. 11в).

Начало нелинейного отклика гелей с увеличением деформации определяется уменьшением модуля накопления и превышением модуля потерь для всех исследуемых образцов. Наблюдаемый всплеск G'' объясняется перестройками физических связей в гелевой сети и их частичным разрушением при высоких напряжениях. При некотором критическом значении деформации γ^* значения двух модулей уравниваются $G' = G''$, это показывает, что образцы ведут себя на границе между твердыми (гелеобразными) и жидкими. В то же время небольшое снижение критической деформации γ^* , продемонстрированное в комплексных гидрогелях рыбного желатина с хитозаном (рис. 11в), означает снижение устойчивости при вибрационной деформации, которое связано со структурными изменениями комплексных гидрогелей. На рис. 11г показаны изменения амплитуды напряжений и граница линейного диапазона вязкоупругости, что логически подтверждает, что изученные гелевые системы относятся к мягким материалам с пределом текучести.

Упруго-вязкие свойства гидрогелей рыбного желатина с полисахаридами рассмотрены в обзорах [14, 25–27], показано влияние пектина [28], геллана [29], каппа-каррагинана [23, 30, 31], альгината натрия [32], пектина [33] и хитозана [11], с учетом его взаимодействия с желатином [34,35], на реологические свойства гелей рыбного желатина.

1.4. Гидрогели изолята рыбного белка с каппа-каррагинаном

Для получения гидрогелей использовали рыбный белковый изолят (ИРБ), полученный в нашей лаборатории из мяса Атлантической трески, Способ 2 (см. отчет по проекту за 2024 год), низкомолекулярный; и каппа-каррагинан (Sigma-Aldrich, США) Методика приготовления гелей описана в Приложении. Реологические свойства гидрогелей изолята рыбного белка (ИРБ) при варьировании содержания к-каррагинана исследовали методом 3D-реометрии в условиях сдвиговой деформации, включая режим установившегося течения и динамический механический анализ. Реологические методы описаны в приложении.

Установлено, что при концентрации изолята рыбного белка (ИРБ) < 5% формируются гели, обладающие низкой прочностью и рыхлой консистенцией, что не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к структурированному продукту. Гидрогели на основе смесей ИРБ и к-каррагинана готовили при фиксированной концентрации СИРБ = 5%. Концентрацию к-каррагинана ($C_{\text{кар}}$) варьировали в диапазоне 0,05% – 0,3%.

На рис. 12а представлена зависимость модулей упругости (G') и потерь (G'') от амплитуды деформации (γ) для гидрогелей на основе смесей изолята рыбного белка ($C_{\text{ИРБ}}$)

=5%) и κ- каррагинана ($C_{κ-κ} = 0,05\% - 0,30\%$). При значениях деформации порядка $10^{-2} - 10^2 \%$ значения G' значительно превышают G'' , что указывает на преобладание упругого поведения геля. С ростом амплитуды деформации разница между G' и G'' уменьшается, что свидетельствует о возрастании вязких свойств системы. Увеличение концентрации κ- каррагинана (от 0,1 до 0,30%) в гидрогелях приводит к росту как модуля накопления, так и модуля потерь, особенно в области низких значений амплитуды деформации. Образцы с более высокой концентрацией κ-каррагинана демонстрируют большую структурную стабильность и механическую прочность.

Все исследованные образцы демонстрируют переход от упругого поведения к вязкому. При высоких значениях деформации (порядка $10^2 - 10^3 \%$) значения G' и G'' сближаются, что указывает на доминирование вязких свойств и возможное разрушение структуры геля, наблюдается типичная для гелевых систем зависимость: при малых деформациях преобладает упругость, при больших – вязкость. На всех кривых присутствует широкая область линейного вязкоупругого поведения в диапазоне от $10^{-2} - 10^1 \%$.

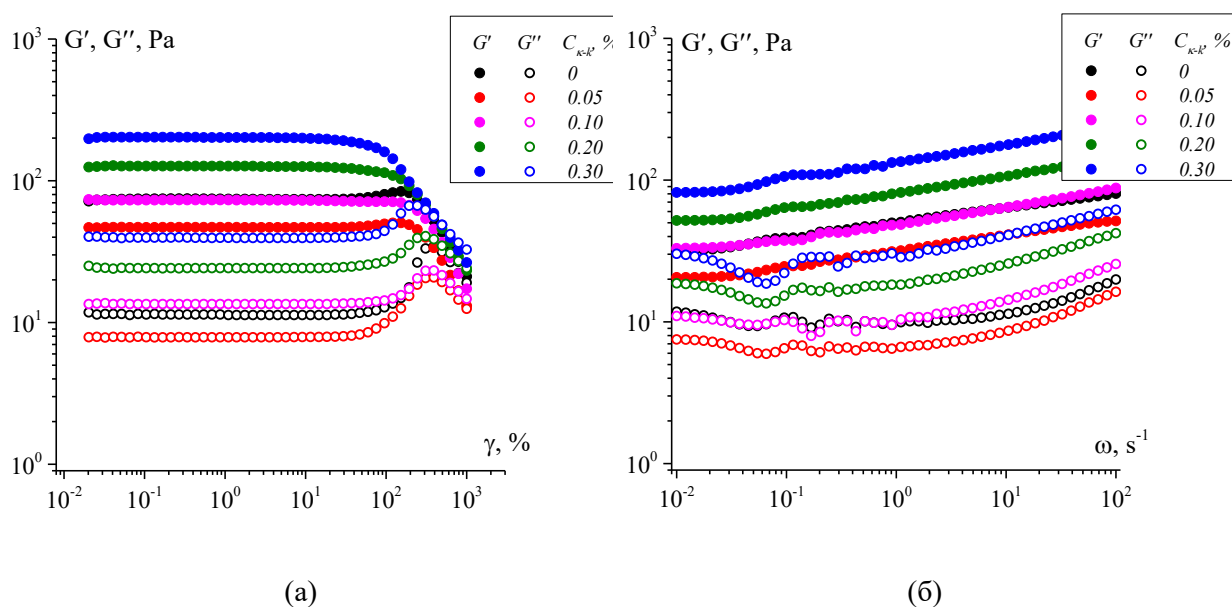


Рисунок 12 – Зависимости модуля накопления G' (закрашенные символы) и модуля потерь G'' (пустые символы) от амплитуды деформации (а) и от частоты деформации (б) для гидрогелей на основе ИРБ и смесей ИРБ-κ-каррагинан. $C_{ИРБ} = 5\%$. $C_{\kappa-\kappa} = 0,05\% - 0,30\%$. $T = 4^\circ C$

На рис. 12б приведена зависимость динамических модулей от частоты деформации. Наблюдается зависимость модуля накопления (G') и модуля потерь (G'') от частоты в диапазоне $10^{-1} - 10^2 s^{-1}$. В области низких значений частоты деформации ($< 10^{-1}$) существует узкое плато, где значения динамических модулей не зависят от частоты деформации (G'_{pl}). Кроме того, в исследуемом диапазоне частот преобладает упругое поведение ($G' > G''$). При увеличении содержания κ-каррагинана в системе от 0,10 до 0,30 % наблюдается рост модуля упругости до значений порядка 80 Па, что свидетельствует об увеличении механической прочности гелей и формировании более прочной трёхмерной сетки. При низких концентрациях κ-каррагинана (0,05 %) наблюдается ухудшение механических свойств гелей ($G' \sim 20$ Па), что, вероятно, связано с нарушением исходной структуры геля.

Температуру плавления гелей (T^*) определяли как точку пересечения $G'(T)=G''(T)$ на температурной зависимости (рис. 13) при повышении температуры. Данная характеристика имеет важное значение при создании пищевых продуктов на основе гелей изолята рыбного белка, которые должны сохранять термическую стабильность в диапазоне комнатных температур. Наблюдается снижение модулей накопления и потерь с ростом температуры в диапазоне 4–80 °С, что характерно для термочувствительных гелевых систем. При достижении температур порядка 40–70 °С на кривых наблюдаются перегибы, которые свидетельствуют о начале процесса разрушения гелевой структуры к-каррагинана в процессе нагрева.

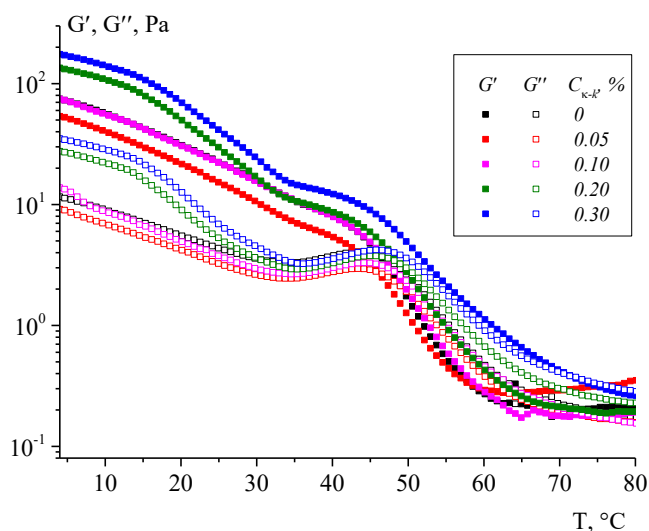


Рисунок 13 – Зависимость модуля накопления G' (закрашенные символы) и модуля потерь G'' (пустые символы) от температуры для гидрогелей на основе ИРБ и смесей ИРБ-к-каррагинан. $C_{\text{ИРБ}} = 5\%$. $C_{\text{к-к}} = 0,05\% - 0,30\%$. Скорость нагрева – 2°С/мин

Показано, что с увеличением концентрации к-каррагинана в системе (от 0,10% до 0,30%) температура плавления гелей повышается (таблица 4). Образец геля чистого ИРБ демонстрирует наименее стабильную структуру и характеризуется низкой температурой плавления (46,3 °С). Образец с концентрацией каррагинана 0,30% сохраняет структуру при более высоких температурах (температура плавления – 71,5 °С), что свидетельствует о формировании более прочной трёхмерной сетки. Таким образом, каррагинан способен усиливать межмолекулярные взаимодействия в геле, повышая его термостабильность.

На рис. 14 приведены кривые течения гидрогелей на основе изолята рыбного белка и к-каррагинана, представленные в виде зависимостей $\eta(\sigma)$ и $\sigma(\dot{\gamma})$ в области выше предела текучести σ_Y . Нелинейный отклик в области сдвиговых напряжений, превышающих предел текучести ($\sigma > \sigma_Y$), приводит к установившемуся течению материалов. Форма кривых течения $\eta(\sigma)$ (рис. 14а) соответствует поведению вязкопластических материалов, для которых эффективная вязкость возрастает неограниченно при уменьшении напряжения сдвига вплоть до перехода в твёрдое состояние.

Наблюдаемое неньютоновское поведение, демонстрирующее снижение вязкости при увеличении скорости сдвига (рис. 14б), обусловлено структурной перестройкой физической гелевой сетки ИРБ и к-каррагинана и частичным разрушением зон соединения

во время сдвигового течения. Такое поведение характерно для структурированных систем, где при механическом воздействии происходит разрушение пространственной структуры.

Необходимо отметить, что наибольшими значениями вязкости характеризуются комплексные гидрогели ИРБ, в которых концентрация κ-каррагинана составляет 0,20 и 0,30 %. Аналогичная зависимость наблюдается и для значений предела текучести гелей (таблица 1). Таким образом, κ-каррагинан стабилизирует структуру гелей, повышая их сопротивление деформации при сдвиговых деформациях.

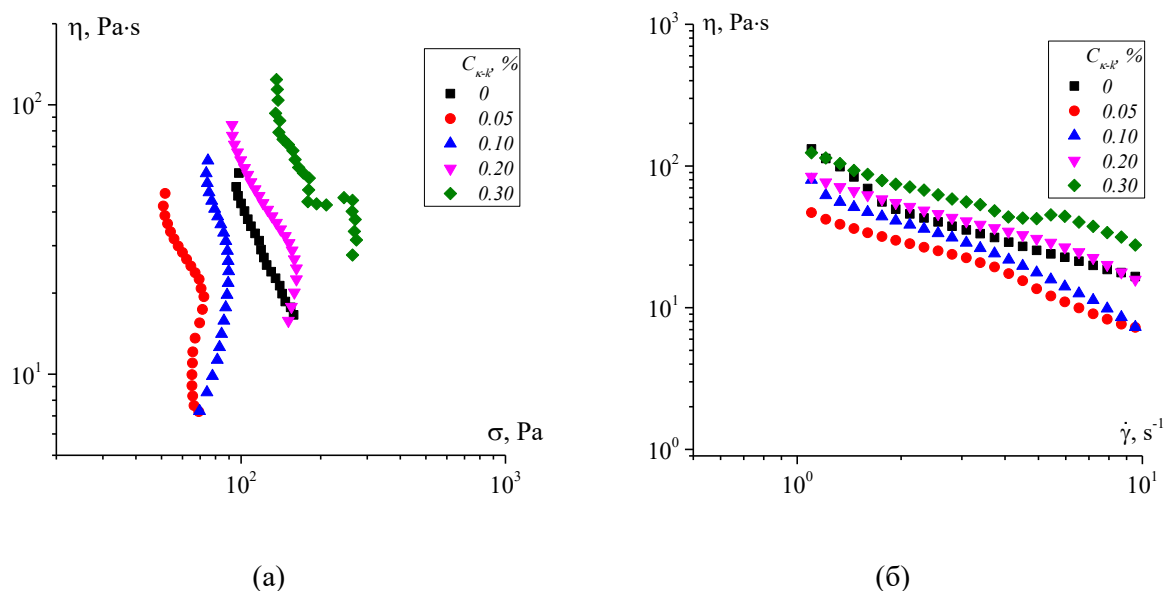


Рисунок 14 – Зависимость вязкости от напряжения (а) и скорости (б) сдвига для гидрогелей на основе ИРБ и смесей ИРБ-κ-каррагинан. $C_{ИРБ} = 5\%$. $C_{κ-к} = 0,05\% - 0,30\%$. $T = 4^\circ C$

Предел текучести рассматривается как характеристика прочности гелей. Значения Предела текучести (таблица 4) определяли методом аппроксимации кривых течения (рис. 14б) с использованием реологических моделей Кэссона (уравнение 4) и Гершеля-Балкли (уравнение 5), которые широко применяются для описания вязкопластических дисперсных систем:

$$\sqrt{\sigma} = \sqrt{\sigma_{Y,C}} + \sqrt{\eta_p \cdot \dot{\gamma}} \quad (4)$$

$$\sigma = \sigma_{Y,HB} + K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (5)$$

где $\sigma_{Y,C}$ – предел текучести по модели Кэссона, $\sigma_{Y,HB}$ – предел текучести по модели Гершеля-Балкли, η_p – пластическая вязкость.

Таблица 4. Характеристики гидрогелей ИРБ ($C_{ИРБ} = 5\%$) и гидрогелей комплексов ИРБ с κ-каррагинаном ($C_{κ-к} = 0,05\% - 0,30\%$)

Система	G'_{pl} , Па	T^* , С	$T = 4^\circ C$	
			$\sigma_{Y,C}$, Па	$\sigma_{Y,HB}$, Па
$C_{ИРБ} = 5\%$	31,9	46,3	54,7	37,2
$C_{ИРБ} = 5\%$ $C_{κ-к} = 0,05\%$	20,6	46,0	25,4	31,3
$C_{ИРБ} = 5\%$ $C_{κ-к} = 0,10\%$	33,2	48,2	46,7	43,5
$C_{ИРБ} = 5\%$ $C_{κ-к} = 0,20\%$	51,9	49,0	49,1	47,7
$C_{ИРБ} = 5\%$ $C_{κ-к} = 0,30\%$	81,9	71,5	59,2	57,3

При содержании к-каррагинана в гидрогеле $C_{\text{кар}} = 0,05\%$ наблюдается снижение предела текучести по сравнению с гелем чистого ИРБ, что, вероятно, связано с разрушением исходной структуры белка. Максимальное значение предела текучести наблюдается при содержании каррагинана $0,30\%$ – система демонстрирует наибольшую устойчивость к деформациям.

Каррагинан действует как структурообразователь, формируя дополнительные межмолекулярные связи между белковыми частицами. Добавление каррагинана способствует формированию более устойчивых гелевых структур, повышая его сопротивление деформации, что подтверждается ростом модулей упругости.

Показано, что образцы гидрогелей с низкой концентрацией каррагинана ($0,10\%$) имеют более «мягкую» структуру, о чем свидетельствуют низкие значения модуля упругости, температуры плавления и предела текучести (таблица 4). Увеличение концентрации каррагинана усиливает межмолекулярные взаимодействия в геле, повышая его стабильность, приводит к росту как упругих, так и вязких свойств, смещая баланс в сторону более структурированной и стабильной системы. Наиболее прочные гели формируются при $C_{\text{кар}} = 0,30\%$.

Полученные данные могут быть использованы для направленного регулирования структуры и стабильности пищевых продуктов на основе рыбного белка, где важно сочетание структурной стабильности и пластичности, оптимизации рецептур пищевых гелеобразных продуктов на основе рыбного белка с заданными реологическими характеристиками продукта.

2. Выбор оптимального состава супрамолекулярного комплекса полисахарид-белок с высокими гелеобразующими и стабилизирующими свойствами для использования в пищевой промышленности при разработке обогащенных пищевых продуктов

Определен состав супрамолекулярного комплекса на основе рыбного желатина, полученного в нашей лаборатории из кожи Атлантической трески, и хитозана. Комплекс в дальнейшем используется при производстве пищевого продукта *«рыбного паштета»*.

Одним из критериев при выборе массового соотношения хитозан/рыбный желатин, Z , являлась устойчивость и стабильность комплексного геля хитозан–рыбный желатин. Стабильность оценивали при температуре $23\text{ }^{\circ}\text{C}$, в течение не менее двух часов. Устойчивый гель не должен обладать текучестью. В устойчивом геле не наблюдается дефектов в виде отделившейся влаги на поверхности продукта. Были исследованы гели хитозан–рыбный желатин с массовым соотношением компонентов Z в диапазоне от 0.01 до 1.05 (рис.15).

На основании анализа полученных результатов выбран диапазон массового соотношения компонентов Z от 0.3 до 0.6 г $G_{\text{Ch}}/G_{\text{FG}}$. Был выбран состав супрамолекулярного комплекса на основе изолята рыбного белка и к-каррагинана, который в дальнейшем будет использован при разработке пищевого продукта *«рыбный пуддинг»*. Добавление к-каррагинана к изоляту рыбного белка в диапазоне от $0,05\%$ до $0,3\%$ позволило изучить влияние полисахарида на формирование межмолекулярных взаимодействий и повышение механической прочности комплекса. Начальная концентрация $0,05\%$ была выбрана как минимально детектируемый уровень, способный оказывать влияние на реологические свойства.

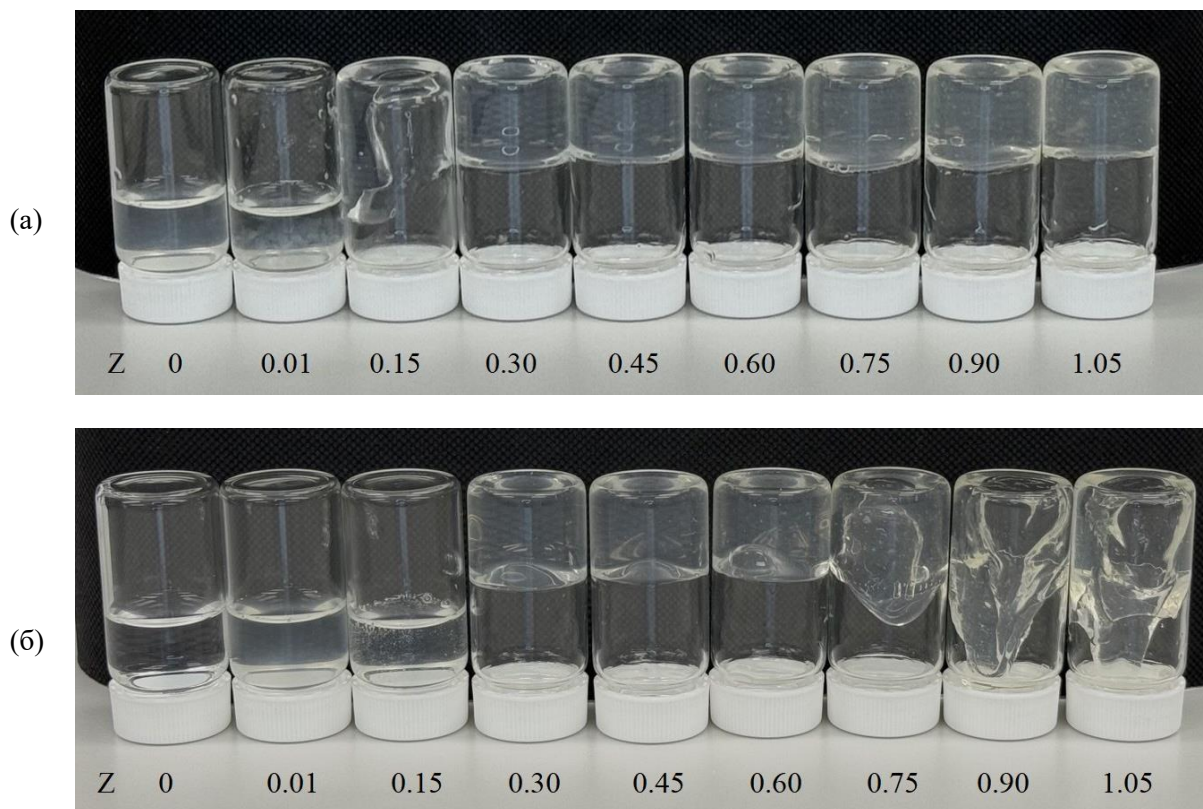


Рисунок 15 – Внешний вид гидрогелей хитозан-рыбный желатин в зависимости от массового соотношения $Z \Gamma_{\text{Ch}}/\Gamma_{\text{FG}}$, выдержанных в течении (а) часа и (б) 2 часов при $t=23 \text{ }^\circ\text{C}$

Изменение микроструктуры до непрерывной белковой сети при добавлении низких концентраций к-каррагинана (0,1–0,2 %) к белку приводят к повышению жёсткости геля. При концентрации к-каррагинана 0,3 % изменяется внутренняя структура комплекса, значение модуля Юнга увеличивается и достигает максимума. Дальнейшее увеличение концентрации полисахарида приводит к возвращению белковой сети в непрерывную структуру к-каррагинана, что нарушает связность белковой сети и приводит к снижению модуля упругости [36].

Такой диапазон концентраций обеспечивает возможность выявления как положительных эффектов взаимодействия компонентов (усиление гелеобразования, повышение стабильности), так и возможных негативных последствий (переструктурирование, ухудшение функциональных свойств).

3. Разработка принципиальной технологической схемы получения эмульсионного и/или гелеобразного пищевого продукта с использованием комплекса полисахарид-белок в качестве стабилизатора и/или структурообразователя.

3.1. Эмульсионный продукт

Эмульсионные продукты — важный сегмент пищевой промышленности, позволяющий создавать стабильные и вкусные изделия с заданными свойствами. Их широкое применение обусловлено гибкостью рецептур, возможностью варьировать состав и удобством в производстве и потреблении. Получение устойчивой эмульсии в продукте препятствует расслоению фаз, а при правильном подборе эмульгаторов можно добиться снижения

скорости окисления жиров. Это особенно важно для изделий с высоким содержанием липидов, таких как рыбные паштеты, соусы и кремы: без стабилизации они быстро теряют товарный вид и вкусовые качества.

Был разработан эмульсионный продукт – рыбный паштет. Для получения качественного, технологичного и товарного продукта необходимо добавление специальных компонентов для стабилизации и структурирования. Их роль критически важна по следующим причинам:

- обеспечение однородной консистенции;
- удержание влаги и жира;
- стабильность при температурных изменениях;
- улучшение внешнего вида;
- увеличение срока годности.

Добавление в продукт комплекса рыбный желатин–хитозан решает перечисленные проблемы благодаря синергетическому действию компонентов. Рыбный желатин эффективно связывает воду, формирует упругую гелевую сеть и улучшает текстуру. Он также способствует равномерному распределению жира и снижает риск расслоения. Хитозан обладает выраженными влагоудерживающими и структурообразующими свойствами. Кроме того, он проявляет лёгкую антибактериальную активность, что дополнительно способствует продлению срока годности. Рыбный паштет с использованием такого белок-полисахаридного комплекса имеет богатый аминокислотный профиль за счёт рыбного желатина, содержащего ключевые аминокислоты (глицин, пролин, гидроксипролин) и высокоусвояемый белок рыбного происхождения, способствующий удовлетворению суточной потребности в протеинах.

Для изготовления эмульсионного пищевого продукта с использованием комплекса полисахарид-белок используется: филе сельди атлантической слабосоленой (жирная рыба, содержание рыбного жира от 16 до 20% масс.), рыбный желатин и хитозан – в качестве белкового и полисахаридного комплекса, выполняющего роль стабилизатора и структурообразователя. При приготовлении рыбного паштета использовали также вспомогательные компоненты (для улучшения органолептических показателей): плавленый сливочный сыр и смесь пряностей, включающую базилик, томатные хлопья, чеснок сушёный, соль поваренная пищевая.

Разработана принципиальная технологическая схема получения рыбного паштета – эмульсионного пищевого продукта с использованием комплекса рыбный желатин–хитозан в качестве стабилизатора и структурообразователя. Технологическая схема приведена на рис. 16.

Ниже приведено описание технологической схемы.

Подготовка сырья

В качестве сырья для рыбного паштета используется филе сельди атлантической слабосоленой, имеющее значительные технологические отклонения по внешнему виду (например, неравномерность окраски, мелкие механические повреждения кожицы), не влияющие на органолептические и микробиологические показатели качества.

Филе сельди слабосоленой проверяют органолептически на отсутствие костей, посторонних запахов и признаков порчи. Филе сельди нарезают на кусочки размером 4×4 см.

Подготовка ингредиентов и специй

Подготовка рыбного желатина, полученного из кожи трески в нашей лаборатории [37] производится в соответствии с нормативной документацией на данное сырье (ТУ, ТИ). Подготовка хитозана из панцирей креветки (Sigma Aldrich, США) производится в соответствии с нормативной документацией на данное сырье (ТУ, ТИ).

Поваренную соль, перед использованием подсушивают и просеивают через сита с магнито-улавливателями. Подготовка пряностей производится в соответствии с технологической инструкцией по их применению или с рекомендациями фирм – изготовителей (поставщиков).

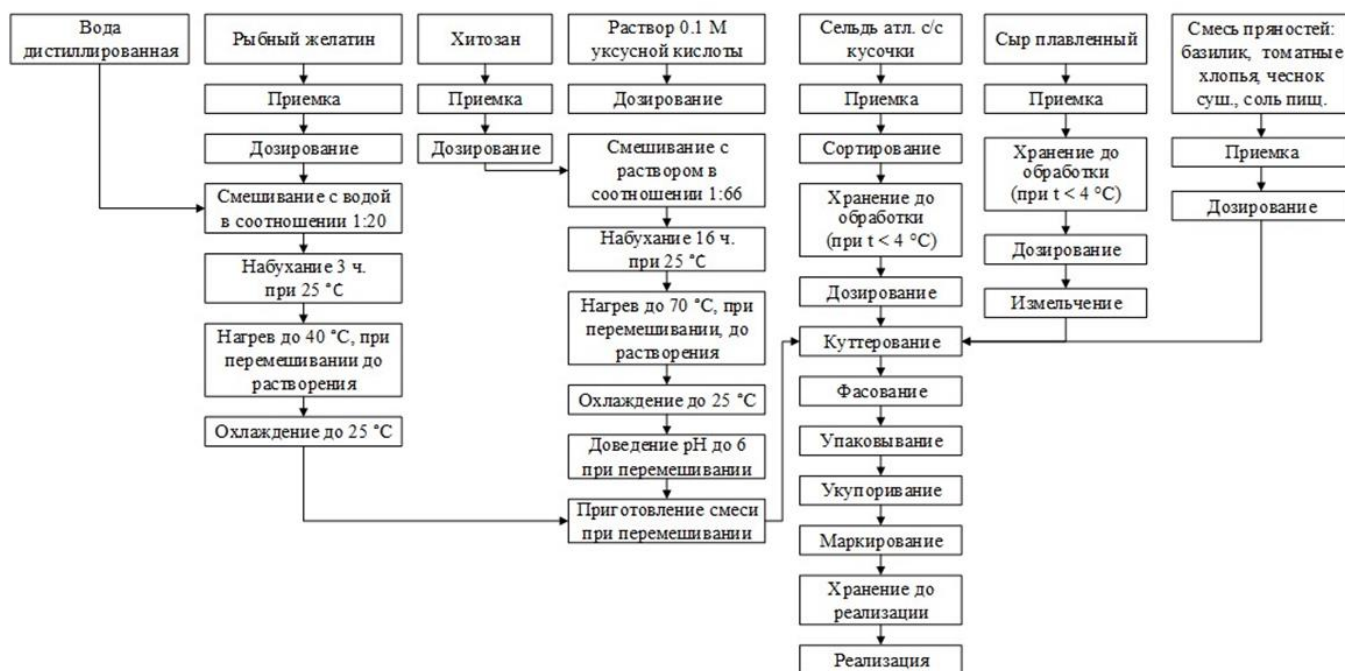


Рисунок 16 – принципиальная технологическая схема получения рыбного паштета

Приготовление основы смеси рыбный желатин-хитозан

Раствор рыбного желатина

К навеске рыбного желатина добавляют необходимый объем дистиллированной воды. Оставляют биополимер набухать на 3 ч при комнатной температуре. Затем набухший биополимер растворяют при 40 °C при перемешивании.

При концентрации рыбного желатина в продукте 5% достигается необходимая прочность геля, которая позволяет сохранять форму продукта при хранении и сервировке, а также сглаживает неоднородности фарша, обеспечивая равномерную консистенцию.

Раствор хитозана

К навеске хитозана добавляют необходимый объем 0.1 М уксусной кислоты. Оставляют полисахарид набухать на 16 ч при комнатной температуре. Затем набухший полисахарид растворяют при 70 °C при перемешивании. Значение pH раствора хитозана доводят до 6.0, используя 0.1 М раствор гидроксида натрия.

Необходимость доведения pH хитозана до значения 6.0 возникает из-за его химической природы — от кислотности среды зависят растворимость, реакционная способность и функциональные свойства вещества. Также доведение необходимо из-за требования к пищевым продуктам - поддержание pH в диапазоне 5.5–6.0 обеспечивает

безопасность для пищеварительной системы человека и отсутствие резкого кислого привкуса, сохранение естественного вкуса рыбы.

Необходимое массовое содержание хитозана в продукте $Z=0.3$ г_{хит}/ГРЖ (см. п. 2). Соответственно концентрация хитозана не менее 1,5% необходима для достижения его ключевых технологических и функциональных эффектов.

Раствор комплекса рыбный желатин–хитозан

К рассчитанному объему исходного раствора рыбного желатина добавляют рассчитанный объем раствора хитозана (рН 6.0) и воды при температуре 40 °С при перемешивании. Значение рН смеси должно быть 6.0.

Приготовление рыбного паштета

Кусочки филе сельди атлантической слабосоленой измельчают до однородного состояния. К измельченному фаршу сельди атлантической добавляют рассчитанный объем раствора комплексов рыбный желатин–хитозан в качестве стабилизатора эмульсионного продукта и структурообразующей основы продукта. Затем добавляют сыр плавленый и смесь пряностей. Полученную массу гомогенизируют в течении 1 минуты.

В подготовленную тару дозируют паштетную массу и направляют на выдерживание в холодильные камеры при температуре +4...+5 °С на 20 часов.

Сортировка, маркировка

После охлаждения, перед упаковыванием продукцию проверяют по органолептическим и физико-химическим показателям и отбраковывают образцы, не соответствующие требованиям ТУ. (в настоящее время ведётся работа над разработкой технических условий (ТУ), которые будут регламентировать все этапы производства и контроля качества продукции). Не допускаются для реализации продукция: имеющая неоднородную консистенцию; с отделившееся влагой на поверхности.

Продукцию направляют на укупоривание тары с использованием стеклянных банок и завинчивающихся крышек. Рыбный паштет хранят в торговой сети при температуре от 0 °С до 6 °С.

Для разработки принципиальной технологической схемы получения рыбного паштета и проверки правильности выбранного массового соотношения полисахарид-белок была произведена опытная партия продукта в нескольких вариантах. За основу было взято соотношение ингредиентов к структурообразующей части 2:1. Было изучено влияние состава структурообразующей части на показатели «консистенция», «вкус», «запах» и «внешний вид» рыбного паштета. В опытных образцах концентрация рыбного желатина была постоянной 5%, а концентрация хитозана менялась от 0,1 до 1,5% (массовое соотношение компонентов Z варьировалось от 0.02 до 0.3 г_{хит}/ГРЖ). Результаты дегустационной оценки полученных рыбных паштетов приведены в профилограмме на рис. 17.

Среди исследованных образцов наилучший органолептический профиль отмечен у варианта 6: $S_{РЖ} = 5$ масс.% и $S_{хит} = 1,5$ масс.% ($Z=0,3$ г_{хит}/ГРЖ). Благодаря сбалансированной текстуре и гармоничному вкусу этот состав выбран в качестве основы для промышленной рецептуры рыбного паштета.

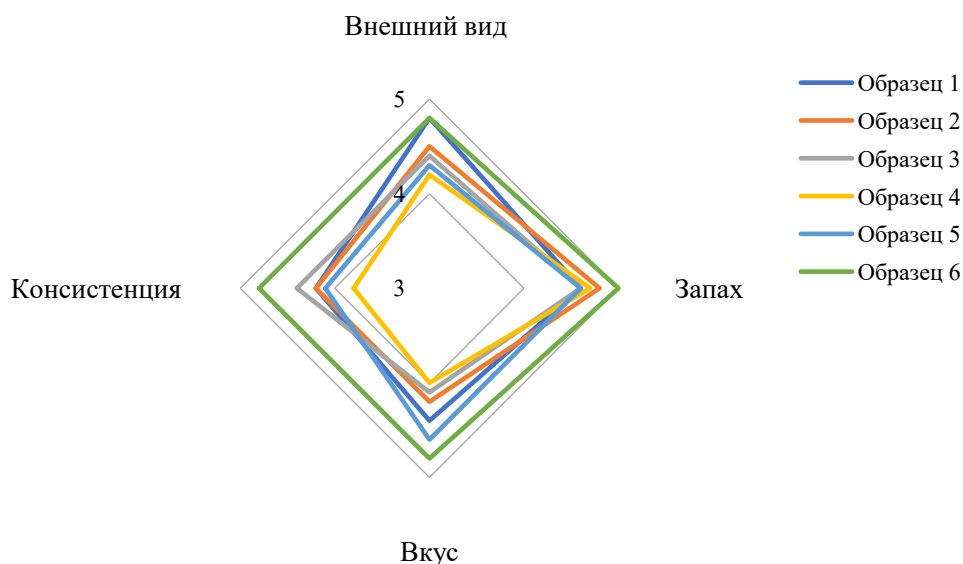


Рисунок 17 – Профилограмма органолептической оценки опытных образцов рыбного паштета при $C_{РЖ} = 5$ масс. % и различных массовых соотношениях хитозана и желатина Z (Γ_{CH}/Γ_{FG}): 0.05 (1), 0.1 (2), 0.15 (3), 0.2 (4), 0.25 (5), 0.3 (6)

3.2. Гелеобразный продукт

Актуальность разрабатываемого продукта заключается в комплексной глубокой переработке рыбного сырья с целью создания гелеобразного рыбного пуддинга из мякостного рыбного фарша с использованием комплекса изолята рыбного белка- к-каррагина в качестве структурообразователя.

При производстве рыбной продукции, в том числе полуфабрикатов образуется большая масса вторичного рыбного сырья, среди них можно выделить кости с прирезами мяса [38,39], которые являются источником биоусвояемого кальция и фосфора. Данное сырье измельчается в мясокостный рыбный фарш, введение которого в рецептуру пищевого продукта позволит производить продукцию, обогащенную легкоусвояемыми минеральными компонентами [38-40]. К вторичным рыбным ресурсам также относятся измельченные отходы переработки трески атлантической (*Gadus morhua*), представляющие собой срезки мяса — кусочки мышечной ткани рыбы произвольной формы и размера с кожей или без кожи. Данное сырье используется для получения рыбного белкового изолята. Рыбный изолят широко используется в пищевых системах, повышает пищевую ценность продукта, а также формирует текстуру готового продукта, проявляя гелеобразующие свойства.

Гелеобразующие свойства изолята рыбного белка позволяют использовать его как структурообразователь для изготовления гелеобразного продукта. Для усиления его свойств было принято решение использовать к-каррагинан, который формирует дополнительные межмолекулярные связи между белковыми фрагментами, что приводит к повышению жесткости геля и улучшению его механических свойств. Добавление изолята рыбного белка позволяет получить высокобелковый продукт, который будет удовлетворять спрос потребителей, ведущих активный образ жизни или находящихся в процессе реабилитации.

от 0°C до +4°C и относительной влажности воздуха 90-95%. Размораживание считается завершённым при достижении температуры в толще брикета не выше -1 °С. При размораживании сырья на воздухе должно быть обеспечено удаление талой воды.

Подготовка ингредиентов и специй

Поваренную соль, перед использованием подсушивают и просеивают через сита с магнито-улавливателями. Подготовка пряностей производится в соответствии с технологической инструкцией по их применению или с рекомендациями фирм – изготовителей (поставщиков). Подготовка изолята рыбного белка производится в соответствии с нормативной документацией на данное сырье (ТУ, ТИ). Подготовка к-каррагинан производится в соответствии с нормативной документацией на данное сырье (ТУ, ТИ).

Приготовление гидрогелевой основы – смеси изолята рыбного белка с к-каррагинаном

Готовили дисперсию ИРБ заданной концентрации 5% доведением рН до 8,0 (1н NaOH и 0,1н NaOH), до полного растворения, при комнатной температуре, далее выдерживали при 4 °С в течение 18 часов. Проводили термостатирование дисперсии при 93-94 °С в течение 20 минут в герметичной таре, с последующим охлаждением до 70 °С. Готовили дисперсию к-каррагинана с концентрацией 3%. Дисперсию оставляли для набухания до следующего дня. На следующий день нагревали до 70 °С при перемешивании до полного растворения. К дисперсии каррагинана (70°C) добавляли дисперсию ИРБ (70 °С) в соотношении 1:9 при перемешивании. Смесь изолята рыбного белка с к-каррагинаном (раствор комплекса ИРБ-к-каррагинан) используется далее в качестве структурообразующей основы продукта.

Приготовление фаршевой смеси

Размороженный мясокостный рыбный фарш обжаривают на малом количестве растительного масла при перемешивании в течение 5 минут, при температуре 150 °С до приобретения им светлого оттенка.

Приготовление рыбного пуддинга

К мясокостному рыбному фаршу после термической обработки добавляют горячую (70°C) гидрогелевую основу (структурообразующую основу) – раствор комплекса изолята рыбного белка–к- каррагинан (см. выше), соль и смесь пряностей при перемешивании. Полученную массу перемешивают до однородной консистенции.

В подготовленную тару дозируют готовую массу и направляют на выдерживание в холодильные камеры при температуре +4...+5 °С на 16-24 часа.

Сортирование, маркировка

После охлаждения, перед упаковыванием продукцию проверяют по органолептическим и физико-химическим показателям и отбраковывают образцы, не соответствующие требованиям ТУ (в настоящее время ведётся работа над разработкой технических условий (ТУ), которые будут регламентировать все этапы производства и контроля качества продукции). Не допускаются для реализации продукция: имеющая неоднородную консистенцию; с отделившееся влагой на поверхности. Продукцию направляют на запаивание с использованием алюминиевой фольги и укупоркой колпачком (в данном случае подразумевается, что упаковка пуддинга будет выглядеть и осуществляться как упаковка йогурта или сметаны).

Рыбный пудинг хранят в торговой сети при температуре от 0 °С до 6 °С.

Получена опытная партий продукта в лабораторных условиях в соответствии с разработанной принципиальной технологической схемой.

3.3. Фукоидан

В ходе исследований было установлено, что фукоидан, полученный при выполнении проекта в 2024 году (с использованием буферного раствора Макиалвейна, осаждения 3% CaCl_2 и этанолом с последующей лиофильной сушкой, см. отчет 2024 года), характеризуется значительным содержанием сопутствующих примесей, что негативно сказывается на чистоте конечного продукта и его функциональных свойствах.

С целью повышения степени очистки фукоидана была проведена модификация процесса выделения фукоидана путём апробации альтернативных технологических схем. В качестве перспективных методик были выбраны технологии с небольшими модификациями [41-43]; эти технологии обеспечивают многоуровневую очистку продукта за счёт дополнительных стадий и селективное удаление примесей (предварительная спиртовая обработка, осаждение ЦТАБ, последовательные циклы растворения и осаждения), при этом не предполагают использования дорогостоящего оборудования или реагентов, обеспечивают воспроизводимость процесса при переходе от лабораторных исследований к промышленному применению.

Краткая схема экстракции представлена на рис. 19 (полные технологические схемы получения фукоидана представлены в Приложении), перечень образцов фукоидана с указанием способа получения для лабораторных образцов и производителя для коммерческих представлен в таблице 5. Основные этапы включают предварительную обработку сырья для удаления липидов и пигментов, экстракцию хлоридом кальция при контролируемых параметрах: температуры и времени, осаждение фукоидана, очистку и сушку продукта.

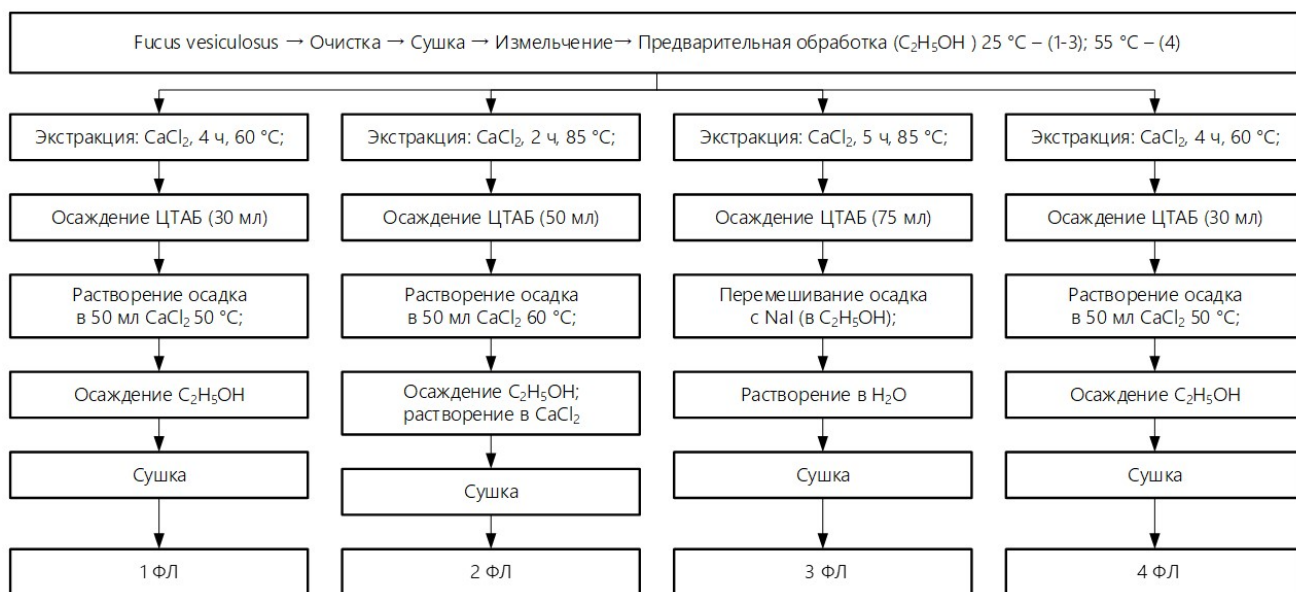


Рисунок 19 – Схема получения образцов

Таблица 5. Перечень образцов фукоидана

Образец фукоидана	Технология	Производитель
1ФЛ	[41]	-
2ФЛ	[Ошибка! Источник ссылки не найден.]	-
3ФЛ	[42]	-
4ФЛ	[41]	-
5ФК	-	Macklin, Китай CAS:9072-19-9
6ФК	-	LeapChem, Китай CAS:9072-19-9

Описание технологической схемы получения фукоидана:

Предварительная обработка сырья

Водоросли *Fucus vesiculosus* (фукус пузырчатый) были отобраны на литорали губы Малая Питкуля (Кандалакшский район, Мурманская область, дата сбора: июнь 2024 г.) После сбора сырье подвергали сушке при комнатной температуре без воздействия прямых солнечных лучей. Высушенный материал измельчали и обрабатывали 96 %-ным этанолом при перемешивании в двух режимах.

- при комнатной температуре в течение 24 ч (образцы 1ФЛ, 2ФЛ, 3ФЛ, 4ФЛ);
- при температуре 55°C (образец 4ФЛ)

При декантации раствор спирта был темно зеленого цвета, на дне наблюдался светло-зеленый осадок (предположительно ламинаран). Водоросли после декантации были высушены на воздухе при комнатной температуре без воздействия прямых солнечных лучей.

Экстракция фукоидана

Навеску предварительно обработанного сырья экстрагировали 2 % раствором CaCl_2 в соотношении сырья к раствору 1:10 при 60°C в течение 4 часов (образцы 1ФЛ и 4ФЛ), при 85°C в течение 2 часов (образец 2ФЛ) и при 85°C в течение 5 часов (образец 3ФЛ). Полученные экстракты декантировали и центрифугировали при 5000 об./мин. в течение 5 мин. Экстракцию повторяли трёхкратно.

Осаждение цетавлоновых солей

К объединённым экстрактам добавляли необходимый объём раствора бромида цетилтриметиламмония (цетавлона) для формирования комплекса цетавлона с фукоиданом. Смесь центрифугировали при 5000 об./мин. в течение 5 мин, после чего полученные осадки последовательно промывали дистиллированной водой и этанолом двукратно.

Разрушение комплекса цетавлона с фукоиданом и осаждение кальциевой соли фукоидана

Полученные осадки растворяли в 50 мл растворах 3М хлорида кальция (образцы 1ФЛ, 2ФЛ и 4ФЛ) и осаждали этиловым спиртом в соотношении 1:4. Осадки 1ФЛ и 4ФЛ вновь растворяли в CaCl_2 и осаждали этанолом еще дважды. Осадок, полученный по 2 методике, растворили в 50 мл 2% раствора CaCl_2 . К осадку, полученному по 3 методике, добавляли этанольный раствор NaI , новообразовавшийся осадок промывали этанолом и растворяли в дистиллированной воде.

Сушка и хранение фукоидана

Полученные образцы подвергали лиофильной сушке при температуре $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ и остаточном давлении 2,4–2,6 Па и измельчали вручную в ступке. Хранили фукоидан при комнатной температуре в герметичной таре.

Выход неочищенного фукоидана варьировался от 2 до 30% в зависимости от методики и условий экстракции. Максимальные значения (13 и 30 %) получены для образцов, растворявшихся на последнем этапе в хлориде кальция и воде соответственно. В этих случаях выход отражает массу смеси «фукоидан + CaCl_2 » и «фукоидан + H_2O », что искажает последующие аналитические данные из-за пониженного содержания чистого фукоидана в навесках.

Образцы имели окраску от коричневой до светло-коричневой. Бурый цвет обусловлен присутствием полифенолов, прочно связанных с полисахаридом [44].

При определении физико-химических и структурных характеристик полученных фукоиданов в качестве образцов сравнения были применены коммерческие образцы Fucoidan CAS:9072-19-9, 98% производства Macklin — (ФК5) и фукоидан производства LeapChem (ФК6).

Определение массовой доли влаги и золы проведено в соответствии с ГОСТ 33331-2015 «Водоросли, травы морские и продукция из них. Методы определения массовой доли воды, золы и посторонних примесей». Результаты представлены в Таблице 6.

Содержание сульфатных групп определялось турбодиметрическим методом и выражено в процентах от навески полисахарида (спектрофотометр Unicо 2800, США, $\lambda=360\text{ нм}$), в качестве стандарта был использован Na_2SO_4 . [45]. В образцах, полученных в лаборатории, содержание сульфатов составило от 10,3 до 26,9 % (Таблица 6). Образцы 1ФЛ и 4ФЛ по степени сульфатирования сопоставимы с коммерческими аналогами (5ФК и 6ФК). Выявлено, что увеличение температуры и времени экстракции приводит к снижению степени сульфатирования, что также говорится в статье Гурулевой О. Н. и др. [46]. *Содержание уроновых кислот* проводилось карбазольным методом (спектрофотометр Unicо 2800, $\lambda=530\text{ нм}$), в качестве стандарта была использована глюкоуроновая кислота [47]. Содержание уроновых кислот в полученных образцах оказалось существенно ниже, чем в коммерческих препаратах.

Таблица 6. Выход и свойства образцов

Образец	Уроновые кислоты, %	Сульфаты, %	Влага, %	Зола, %	Выход, %	Антиоксидантная активность
1ФЛ	16,5	26,9	23,6	27,9	2,0	59,0
2ФЛ	2,8	10,3	10,1	64,8	13,0	35,9
3ФЛ	8,5	10,4	6,3	31,4	29,6	56,3
4ФЛ	15,3	26,5	21,4	28,6	1,7	57,7
5ФК	32,4	26,4	10,7	27,1	-	22,3
6ФК	30,9	28,0	9,8	26,0	-	18,1

ИК-спектры полученных образцов фукоиданов (1ФЛ – 4ФЛ) демонстрируют схожее расположение полос поглощения в областях типичных для сульфатированных полисахаридов, что соответствует спектральным характеристикам коммерческих образцов

(5ФК и 6ФК) (рис. 20). Пик на частоте 823-851 cm^{-1} соответствует деформационным колебаниям аксиальных и экваториальных сульфатных групп в полисахариде (С-О-S) [48], полосы в диапазоне от 1227 до 963 указывают на наличие гликозидных связей С-О-С и пиранозных колец С-С и С-О-С [49], пики 1211-1227 указывают на ассиметричные колебания S=O [48,49]. Пики на частотах 1617-1635 соответствуют наличию карбонильной группы в уроновой ксилите [50]. Эти пики являются характерными для сульфатированного полисахарида фукоидана и подтверждают его химическую структуру, особенно наличие сульфатных и карбоксильных групп, которые важны для его биологической активности. ИК-спектроскопия выполнена на приборе ФСМ 2202 («Инфраспек», Россия) с приставкой НПВО-Алмаз (разрешение 4 cm^{-1}). Обработка спектров проведена в программе «OPUS ver. 3.0» (модуль «Fit curve») после сглаживания.

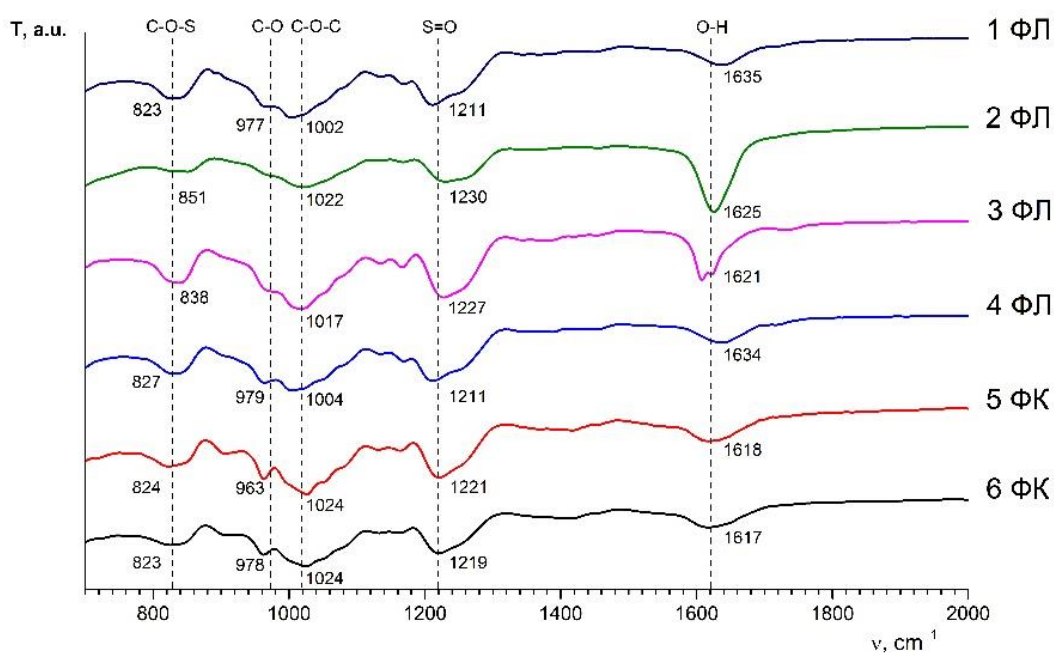


Рисунок 20 – ИК-спектры образцов фукоиданов

^1H -ЯМР-спектроскопия была проведена на спектрометре Bruker Avance III WB 400 (Великобритания, рабочая частота 400,27 МГц для протонов). ЯМР спектры (рис. 21) демонстрируют сигналы характерные для полисахаридов, в полученных образцах фукоиданов выявлены признаки ацетилирования структуры (δ Н 2 м.д.), также наблюдаются сигналы, свидетельствующие о наличии гликозидных связей в молекуле (на δ Н 5.1-5.8 м.д.). Полученные данные подтверждают наличие типичных для фукоиданов структурных фрагментов, включая ацетильные группы и гликозидные связи, что согласуется с литературными сведениями о строении сульфатированных полисахаридов.

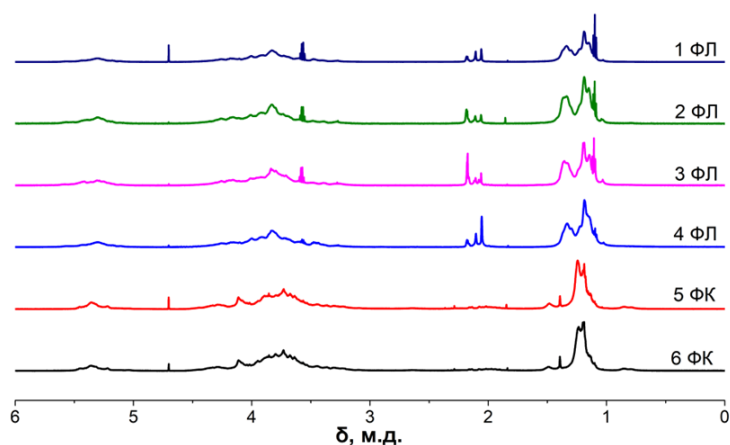


Рисунок 21 – ^1H -ЯМР спектры выделенных и коммерческих фукоиданов

Для определения гидродинамического радиуса частиц и ζ -потенциала был использован метод динамического рассеивания света анализаторе Complex-ZI (Photocor, Россия) в 0,1 % растворах фукоидана при 23°C с применением программного обеспечения Dynals. По результатам исследования средний радиус частиц (рис. 22а) одинаков у образцов 1ФЛ и 4ФЛ, у образца 2ФЛ составил 1515 нм, самый большой оказался у образца 3ФЛ 12272 нм. Коммерческие фукоиданы 5ФК и 6ФК тоже показали большой разброс – 8565 нм и 951 нм. Значение ζ -потенциала близко у образцов 2ФЛ, 4ФЛ и 5ФК (рис. 22б). Немного большее значение было у образца 1ФЛ. Самое большее значение оказалось у образцов 3ФЛ и 6ФК. Разброс значений может быть обусловлен различиями в молекулярной массе, степени сульфатирования и присутствии примесей (в т. ч. полифенолов).

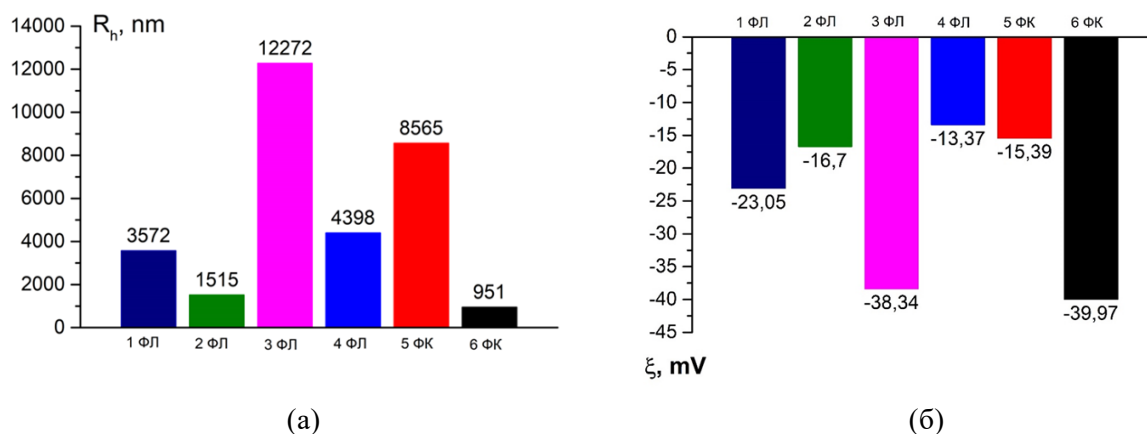
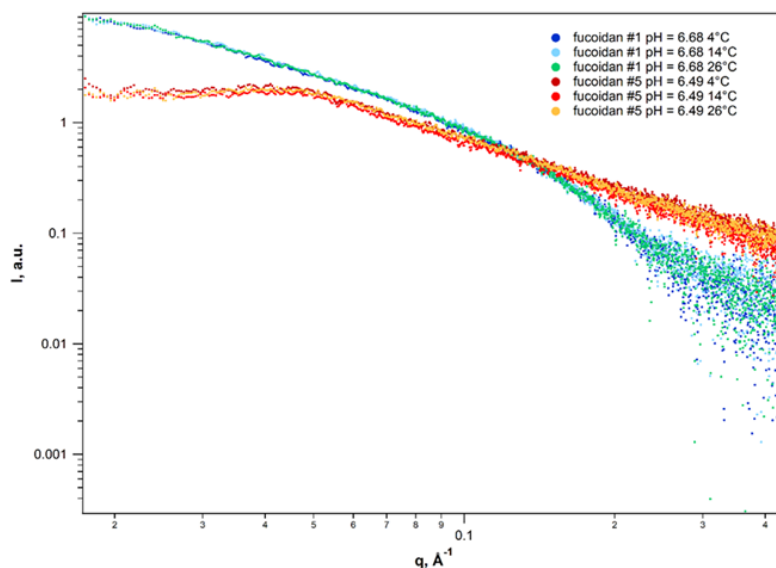
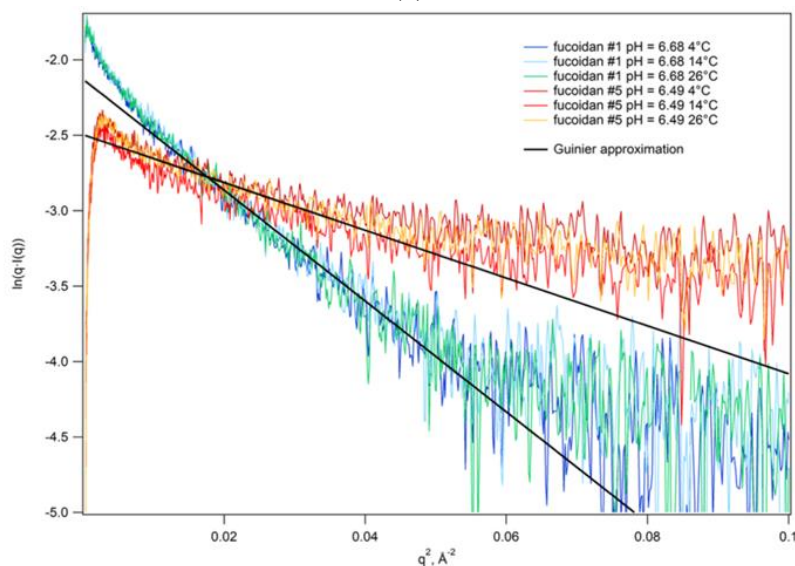


Рисунок 22 – (а) Средний радиус (R_h) и (б) ζ -потенциал частиц в растворах разных образцов фукоидана

По данным малоуглового рассеивания (дифрактометр SAXS/WAXS Xeuss (Хеусс, Франция)) (рис. 23) температурных зависимостей структуры гидрогелей фукоидана в диапазоне 4-26 °C не наблюдается. Для 1ФЛ поперечный радиус инерции составил 8.6 Å, а для 5ФК - 5.6 Å, отличия в структуре гидрогелей могут быть связаны с разной длиной разветвленных структур исследованных фукоиданов.



(a)



Аппроксимация Гинье $q \cdot I(q) \approx \exp\left(-q^2 \frac{R_{gc}^2}{2}\right)$ где R_{gc} – поперечный радиус инерции

(б)

Рисунок 23 – (а) Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния; (б) Поперечные диаграммы Гинье

Для стандартных образцов фукоидана на термограммах (калориметр DZ-DSC300C (NanJing Dazhan Testing Instrument, Китай)) (рис. 24) характерно наличие двух основных пиков при ~ 134 °C и ~ 228 °C. Первый пик (~ 134 °C), вероятно, обусловлен потерей влаги, связанной с полимером, в то время как второй представляет собой массивный экзотермический пик, который может быть связан с разложением или окислительной деградацией образца в процессе нагрева. Оба пика совпадают с литературными данными [51,52]. Аналогичные кривые были получены для образцов 1ФЛ и 4ФЛ. Наблюдается наличие пиков при температуре порядка 130 °C, связанных с потерей влаги образцом в процессе нагрева, а также экзотермические пики разложения при температуре ~ 150 °C. Более низкая температура разложения образцов 1ФЛ и 4ФЛ по сравнению со стандартными образцами может быть связана, вероятно, с более низкими значениями молекулярной массы

полимеров. На кривых ДСК, полученных для образцов 2ФЛ и 3ФЛ, экзотермические переходы при температурах свыше 150 °С, соответствующие разложению образцов, в исследуемом температурном диапазоне обнаружены не были. Однако наблюдалось несколько последовательных эндотермических пика, которые могут быть отнесены к потере образцами связанной влаги, количество которой в указанных образцах значительно выше вследствие их высокой гигроскопичности.

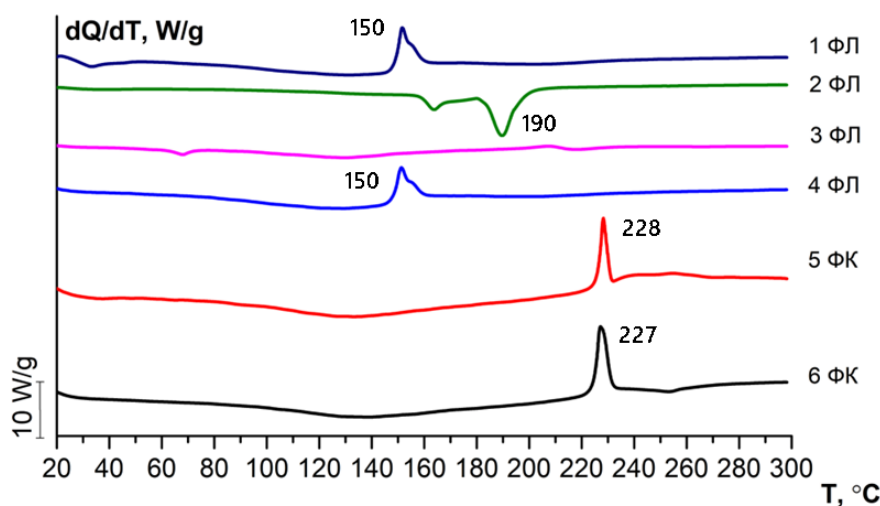


Рисунок 24 – Термограммы выделенных и коммерческих образцов фукоидана

Для оценки антиоксидантной активности был применен метод DPPH (2,2-дифенил-1-пикрилгидразил) [53] (спектрофотометр Unicо 2800, $\lambda=517$ нм). Полученные данные свидетельствуют о том, что лабораторные образцы обладают большей антиоксидантной активностью по сравнению с коммерческими аналогами (таблица 6). Возможно, это связано с присутствием полифенолов, ковалентно связанных с полисахаридной цепью и синергетическим эффектом от взаимодействия фукоидана и полифенольных соединений. Также возможно существенную роль играет наличие сульфатных групп и остатков фукозы в радикал-связывающей активности. Полученные данные согласуются с ранее опубликованными результатами о корреляции между степенью сульфатирования, содержанием полифенолов и антиоксидантным потенциалом фукоиданов [54].

4. Подготовка материалов для заявки на получение патента

Белковые изоляты, благодаря своим функциональным свойствам используются в **различных отраслях пищевой промышленности** (мясной, молочной, кондитерской и пр.). Растворимость и влагоудерживающая способность являются наиболее важными функциональными свойствами, которые учитываются при включении белковых изолятов в состав пищевых продуктов. Кроме того, растворимость и влагоудерживающая способность – это необходимые условия для проявления других функциональных свойств (гелеобразующая, эмульгирующая способность). Предварительные исследования (см. отчет 2024 г.) показали, что технологические режимы получения белковых изолятов оказывают существенное влияние на их свойства. Варьируя такие показатели, как температура и время на стадии щелочного растворения, из сырья одного вида можно получить несколько продуктов, обладающих различными функциональными свойствами.

Это дает возможность перерабатывающим предприятиям быстро изменять ассортимент выпускаемой продукции в зависимости от спроса и рентабельности, что является немаловажным в современных экономических условиях.

Результаты исследования позволили предложить способ последовательного получения из отходов рыбопереработки двух белковых изолятов, которые характеризуются высоким содержанием белка, низким содержанием минеральных веществ и имеют разные значения растворимости и влагоудерживающей способности. Технологическая схема процесса представлена на рис. 25.

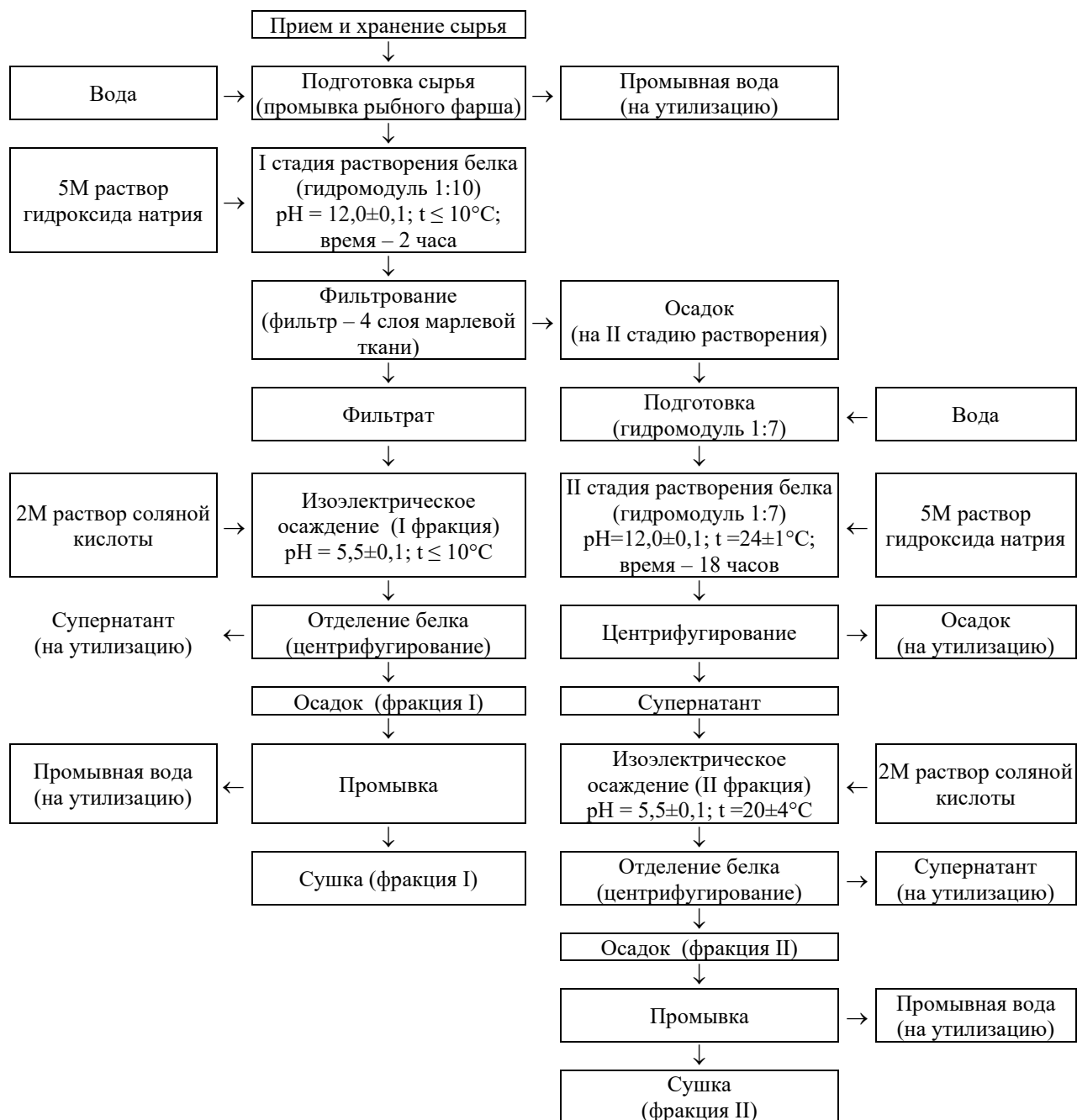


Рисунок 25 – Принципиальная технологическая схема последовательного получения двух фракций белкового изолята из отходов переработки трески.

Описание технологической схемы получения белкового изолята:

1. Прием и хранение сырья

Мороженое сырье (измельченные срезки трески) хранили при температуре не выше минус 18 °С.

2. Подготовка сырья

Фарш трески размораживали и промывали холодной водопроводной водой 2 раза. Для этого фарш смешивали с водой в массовом соотношении фарш : вода = 1 : 2, перемешивали при комнатной температуре в течение 5 минут и фильтровали через 4 слоя марлевой ткани. Промывку рыбного фарша осуществляли для удаления водорастворимых веществ, формирующих неприятный рыбный запах. К таким веществам относятся свободные аминокислоты, пептиды и летучие основания (аммиак, ди- и триметиламины).

3. Растворение белка (I стадия)

Промытый фарш смешивали с дистиллированной водой в массовом соотношении 1:10 и доводили рН реакционной среды до значений $pH=12,0\pm 0,1$ с помощью 5М раствора NaOH. После доведения рН реакционную смесь выдерживали в течение 2 часов при температуре не выше 10 °С при постоянном перемешивании. Оптимальное соотношение твердой и жидкой фазы (гидромуль) было подобрано опытным путем. Гидромуль позволяет получить однородную смесь, обеспечивающую хорошее перемешивание и последующее отделение твердой фазы от раствора.

4. Фильтрация

Отделение нерастворимых фракций белка осуществляли с помощью фильтрации, в качестве фильтра использовали 4 слоя марлевой ткани. Осветленный раствор белков направляли на изоэлектрическое осаждение I фракции, осадок – на повторное извлечение белковых фракций (II стадия растворения белка).

5. Изоэлектрическое осаждение I фракции

Осаждение белков проводили при температуре не выше 10 °С и постоянном перемешивании. Для этого доводили рН реакционной среды до значения $pH=5,5\pm 0,1$ с помощью 2М раствор HCl.

6. Отделение белка

Систему с осажденными белками обезвоживали центрифугированием (условия разделения: скорость – 3000 об/мин., время – 4 минут). Осадок (I фракция ИРБ) направляли на дальнейшую обработку (промывку и сушку), раствор (супернатант) – на утилизацию.

7. Растворение белка (II стадия)

Осадок после стадии фильтрации смешивали с дистиллированной водой в массовом соотношении 1:7 и при постоянном перемешивании доводили рН реакционной среды до значений $pH=12,0\pm 0,1$ с помощью 5М раствора NaOH. После доведения рН реакционную смесь выдерживали в течение 18 часов при температуре 24 ± 1 °С без перемешивания.

8. Центрифугирование

Отделение нерастворимых фракций белка осуществляли с помощью центрифугирования (условия разделения: скорость – 5000 об/мин., время – 40 минут). Осветленный раствор белков направляли на изоэлектрическое осаждение II фракции, осадок – на утилизацию.

9. Изоэлектрическое осаждение II фракции

Осаждение белков проводили при температуре 24 ± 1 °С и постоянном перемешивании, рН реакционной среды доводили до значений равных $5,5\pm 0,1$ с помощью 2М раствор HCl. Затем систему с осажденными белками обезвоживали центрифугированием (условия разделения: скорость – 3000 об/мин., время – 4 минут). Осадок (II фракция ИРБ) направляли на дальнейшую обработку (промывку и сушку), раствор (супернатант) – на утилизацию.

10. Промывка

Полученный осадок (ИРБ) 2 раза промывали дистиллированной водой. Для этого изолят смешивали с водой в массовом соотношении ИРБ : вода = 1 : 10, перемешивали и

обезвоживали с помощью центрифугирования (условия разделения: скорость – 3000 об/мин., время – 4 минут).

11. Сушка

Полученный белковый изолят сушили в лиофильной сушилке при температуре минус 50 ° С и остаточном давлении 2,8–4,5 Па. Хранили полученный продукт при температуре 5 ± 1 °С.

Предложенный способ получения белкового изолята позволяет максимально извлечь белковый компонент из рыбного сырья, расширить ассортимент готовой продукции и получить белковые продукты с повышенным содержанием белка и обладающие ярковыраженными технологическими свойствами (растворимостью и влагоудерживающей способностью).

В Приложении представлен проект заявки на получение патента РФ.

5. Подготовка материалов для публикаций в периодической печати по результатам выполненных исследований. Представление результатов проекта на российских и международных конференциях

По результатам выполненных исследований опубликованы и подготовлены статьи:

Сведения о публикациях

ОПУБЛИКОВАННЫЕ СТАТЬИ	
1.	<p>Phase behavior of aqueous fish gelatin–agar mixtures / N.G. Voron'ko, T.D. Kuzina, D. S. Kolotova [et al.] // <i>Colloid journal</i>. – 2025. – Vol. 87, №. 5. – P. 607-622. – DOI 10.1134/S1061933X25600629</p> <p>1. Авторы публикации Воронько Н.Г., Кузина Т.Д., Колотова Д.С., Кучина Ю.А., Зуев Ю.Ф., Деркач С.Р. Voron'ko N.G., Kuzina T.D., Kolotova D.S., Kuchina Yu.A., Zuev Yu.F., Derkach S.R.</p> <p>WoS Researcher ID члена научного коллектива: Q-7640-2016 (Деркач С.Р.) Scopus AuthorID члена научного коллектива: 6602702280 (Деркач С.Р.) ORCID члена научного коллектива (при наличии): 0000-0002-5871-9320 (Деркач С.Р.) SPIN-код (в базе РИНЦ): 2263-7685 (Деркач С.Р.) AuthorID (в базе РИНЦ): 108351 (Деркач С.Р.)</p> <p>В состав авторов публикации входит аспиранты(ы) (интерн, ординатор, адъюнкт) очной формы обучения Нет В состав авторов публикации входит руководитель проекта Да</p> <p>2. Название публикации Phase behavior of aqueous fish gelatin–agar mixtures</p> <p>3. Год публикации 2025</p> <p>4. Ключевые слова fish gelatin, agar, phase state, supramolecular complexes, coacervates</p> <p>5. Вид публикации статья</p> <p>6. Выходные данные публикации Vol. 87, №. 5, P. 607-622.</p> <p>Дата поступления публикации в издательство: 18.04.2025 Дата принятия публикации к печати: 05.06.2025</p>

	<p>Месяц и год публикации: 08.2025 Адрес полнотекстовой электронной версии публикации (URL) в открытом источнике (при наличии): https://doi.org/10.1134/S1061933X25600629</p> <p>7. DOI (при наличии) 10.1134/S1061933X25600629</p> <p>Accession Number WoS (при наличии): Scopus EID (при наличии):</p> <p>8. Для принятых к публикации</p> <p>9. Название издания Colloid journal</p> <p>ISSN (при наличии): 1061-933X e-ISSN (при наличии): 1608-3067 ISBN (при наличии):</p> <p>10. Индексация издания</p> <p>Издание индексируется базой данных Web of Science Core Collection: Да Издание индексируется базой данных Scopus: Да Издание индексируется базой данных Russian Science Citation Index: Нет Издание включено в «Белый список»: Да Издание индексируется базой данных РИНЦ: Да Издание индексируется иными зарубежными базами данных: Да</p> <p>11. Импакт фактор издания Импакт-фактор издания 1.1 Издание входит в первый квартиль (Q1) Нет Российское издание входит во второй квартиль (Q2) Нет</p> <p>12. Публикация аффилирована с организацией Да</p> <p>13. В публикации В качестве источника финансирования исследования указан грант Российского научного фонда на выполнении данного проекта: Да Указаны иные источники финансирования: Нет</p> <p>1. Файл с текстом публикации</p>
СТАТЬИ, ПРИНЯТЫЕ К ПУБЛИКАЦИИ	
2.	<p>Исследование химического состава и определение сроков годности мясокостного фарша из тресковых видов рыб / Бражная И.Э., Деркач С.Р., Ускова И.В., Потешкина В.А., Боровинская Е.В., Инюкина М.В., Мордасова А.А. // Вестник МГТУ. Труды Мурманского государственного технического университета. – 2025. – Vol. 28, №. 4. – Р.</p>
	<p>1. Авторы публикации Бражная И.Э., Деркач С.Р., Ускова И.В., Потешкина В.А., Боровинская Е.В., Инюкина М.В., Мордасова А.А. Brazhnaia I.E., Derkach S.R., Uskova I.V., Poteshkina V.A., Borovinskaya E.V., Inyukina M.V., Mordasova A.A.</p> <p>WoS Researcher ID члена научного коллектива: Q-7640-2016 (Деркач С.Р.) Scopus AuthorID члена научного коллектива: 6602702280 (Деркач С.Р.)</p>

ORCID члена научного коллектива (при наличии): 0000-0002-5871-9320 (Деркач С.Р.)
SPIN-код (в базе РИНЦ): 2263-7685 (Деркач С.Р.)
AuthorID (в базе РИНЦ): 108351 (Деркач С.Р.)

В состав авторов публикации входит аспиранты(ы) (интерн, ординатор, адъюнкт) очной формы обучения **Да**

В состав авторов публикации входит руководитель проекта **Нет**

2. Название публикации

Исследование химического состава и определение сроков годности мясокостного фарша из тресковых видов рыб

3. Год публикации

2025

4. Ключевые слова

мясокостный фарш, общий химический состав, содержание кальция, микробиологические показатели, аминокислотный состав, срок годности
minced meat and bone, general chemical composition, calcium content, microbiological contamination, amino acid composition, shelf life

5. Вид публикации

статья

6. Выходные данные публикации

Т.28, № 4.

Дата поступления публикации в издательство: 05.09.2025

Дата принятия публикации к печати: 01.11.2025

Месяц и год публикации: 12.2025

Адрес полнотекстовой электронной версии публикации (URL) в открытом источнике (при наличии): -

7. DOI (при наличии)

-

Accession Number WoS (при наличии):

Scopus EID (при наличии):

8. Для принятых к публикации (Письмо из редакции в Приложении)

9. Название издания

Вестник МГТУ. Труды Мурманского государственного технического университета.

ISSN (при наличии): 1560-9278

e-ISSN (при наличии): 1997-4736

ISBN (при наличии):

10. Индексация издания

Издание индексируется базой данных Web of Science Core Collection: **Нет**

Издание индексируется базой данных Scopus: **Нет**

Издание индексируется базой данных Russian Science Citation Index: **Нет**

Издание включено в «Белый список»: **Да**

Издание индексируется базой данных РИНЦ: **Да**

Издание индексируется иными зарубежными базами данных: **Да**

	<p>11. Импакт фактор издания Импакт-фактор издания Издание входит в первый квартиль (Q1) Нет Российское издание входит во второй квартиль (Q2) Нет</p> <p>12. Публикация аффилирована с организацией Да</p> <p>13. В публикации В качестве источника финансирования исследования указан грант Российского научного фонда на выполнении данного проекта: Да Указаны иные источники финансирования: Нет</p> <p>14. Файл с текстом публикации</p>
НЕОПУБЛИКОВАННЫЕ СТАТЬИ (СТАТЬИ, ПРЕДСТАВЛЕННЫЕ В ЖУРНАЛЫ)	
3.	<p>Svetlana Derkach, Nikolay Voron'ko, Vlada Bordiyan, Tatyana Dyakina, Liudmila Petrova, Yulia Kuchina, Daria Kolotova, Alena Nikiforova and Yuriy Zuev "Influence of chitosan on fish gelatin hydrogel: Rheological properties and microstructure", отправлена в журнал <i>Polysaccharides</i></p>
	<p>1. Авторы публикации Деркач С.Р., Воронько Н.Г., Бордиян В.В., Дякина Т.А., Пертова Л.А., Кучина Ю.А., Колотова Д.С., Никифорова А., Зуев Ю.Ф., Derkach S.R., Voron'ko N.G., Bordiyan V.V., Dyakina T.A., Petrova L.A., Kuchina Yu.A., Kolotova D.S., Nikiforova A., Zuev Yu.F.</p> <p>WoS Researcher ID члена научного коллектива: Q-7640-2016 (Деркач С.Р.) Scopus AuthorID члена научного коллектива: 6602702280 (Деркач С.Р.) ORCID члена научного коллектива (при наличии): 0000-0002-5871-9320 (Деркач С.Р.) SPIN-код (в базе РИНЦ): 2263-7685 (Деркач С.Р.) AuthorID (в базе РИНЦ): 108351 (Деркач С.Р.)</p> <p>В состав авторов публикации входит аспиранты(ы) (интерн, ординатор, адъюнкт) очной формы обучения Да В состав авторов публикации входит руководитель проекта Да</p> <p>2. Название публикации Influence of chitosan on fish gelatin hydrogel: Rheological properties and microstructure</p> <p>3. Год публикации -</p> <p>4. Ключевые слова chitosan; fish gelatin; supramolecular complexes; gelling properties; rheological properties; microstructure; hydrogel</p> <p>5. Вид публикации статья</p> <p>6. Выходные данные публикации -</p> <p>Дата поступления публикации в издательство: 02.08.2025 Дата принятия публикации к печати: - Месяц и год публикации: - Адрес полнотекстовой электронной версии публикации (URL) в открытом источнике (при наличии): -</p> <p>7. DOI (при наличии)</p>

	<p>-</p> <p>Accession Number WoS (при наличии): Scopus EID (при наличии):</p> <p>8. Для принятых к публикации (необходимо прикрепить письмо из редакции)</p> <p>9. Название издания Polysaccharides</p> <p>ISSN (при наличии): 2673-4176 e-ISSN (при наличии): ISBN (при наличии):</p> <p>10. Индексация издания</p> <p>Издание индексируется базой данных Web of Science Core Collection: Да Издание индексируется базой данных Scopus: Да Издание индексируется базой данных Russian Science Citation Index: Нет Издание включено в «Белый список»: Нет Издание индексируется базой данных РИНЦ: Нет Издание индексируется иными зарубежными базами данных: Да</p> <p>11. Импакт фактор издания Импакт-фактор издания 5.2 Издание входит в первый квартиль (Q1) Да Российское издание входит во второй квартиль (Q2) -</p> <p>12. Публикация аффилирована с организацией Да</p> <p>13. В публикации В качестве источника финансирования исследования указан грант Российского научного фонда на выполнении данного проекта: Да Указаны иные источники финансирования: Нет</p> <p>14. Файл с текстом публикации</p>
4.	<p>Svetlana Derkach, Yulia Kuchina, Daria Kolotova, Ekaterina Borovinskaya, Svetlana Voropaeva, Nikolay Voron'ko, Alena Nikiforova, Mariya Klimovitskaya, Alexander Klimovitskii, Vladislav Abramov, Elena Anikeenko, and Yuriy Zuev "Food gels of fish protein isolate from Atlantic cod (<i>Gadus morhua</i>) by-products recovered by pH shift", отправлена в журнал <i>Gels</i></p>
	<p>1. Авторы публикации Деркач С.Р., Кучина Ю.А., Колотова Д.С., Боровинская Е.В., Воропаева С.О., Воронько Н.Г., Никифорова А., Климовицкая М., Климовицкий А., Абрамов В., Анিকেенко Е., Зуев Ю.Ф. Derkach S.R., Kuchina Yu.A., Kolotova D.S., Borovinskaya E.V., Voropaeva S.O., Voron'ko N.G., Nikiforova A., Klimovitskaya M., Klimovitskii A., Abramov V., Anikeenko E., Zuev Yu.F.</p> <p>WoS Researcher ID члена научного коллектива: Q-7640-2016 (Деркач С.Р.) Scopus AuthorID члена научного коллектива: 6602702280 (Деркач С.Р.) ORCID члена научного коллектива (при наличии): 0000-0002-5871-9320 (Деркач С.Р.) SPIN-код (в базе РИНЦ): 2263-7685 (Деркач С.Р.) AuthorID (в базе РИНЦ): 108351 (Деркач С.Р.)</p> <p>В состав авторов публикации входит аспиранты(ы) (интерн, ординатор, адъюнкт) очной формы обучения Да</p>

В состав авторов публикации входит руководитель проекта **Да**

2. Название публикации

Food gels of fish protein isolate from Atlantic cod (*Gadus morhua*) by-products recovered by pH shift

3. Год публикации

-

4. Ключевые слова

food gels, fish protein isolate; alkaline solubilisation; isoelectric precipitation; functional properties; physico-chemical properties

5. Вид публикации

статья

6. Выходные данные публикации

-

Дата поступления публикации в издательство: 02.11.2025

Дата принятия публикации к печати: -

Месяц и год публикации: -

Адрес полнотекстовой электронной версии публикации (URL) в открытом источнике (при наличии): -

7. DOI (при наличии)

-

Accession Number WoS (при наличии):

Scopus EID (при наличии):

8. Для принятых к публикации (необходимо прикрепить письмо из редакции)

9. Название издания

Gels

ISSN (при наличии): 2310-2861

e-ISSN (при наличии):

ISBN (при наличии):

10. Индексация издания

Издание индексируется базой данных Web of Science Core Collection: **Да**

Издание индексируется базой данных Scopus: **Да**

Издание индексируется базой данных Russian Science Citation Index: **Нет**

Издание включено в «Белый список»: **Нет**

Издание индексируется базой данных РИНЦ: **Нет**

Издание индексируется иными зарубежными базами данных: **Да**

11. Импакт фактор издания

Импакт-фактор издания 5.3

Издание входит в первый квартиль (Q1) **Да**

Российское издание входит во второй квартиль (Q2) -

12. Публикация аффилирована с организацией **Да**

13. В публикации

В качестве источника финансирования исследования указан грант Российского научного фонда на выполнении данного проекта: **Да**

Указаны иные источники финансирования: **Нет**

14. Файл с текстом публикации

Представлены 4 доклада на конференциях:

1. Всероссийская научно-техническая конференция «Современные эколого-биологические и химические исследования, техника и технология производств»; Мурманск, 4 апреля 2025 г. Тема доклада: «Физико-химические свойства белковых изолятов из отходов рыбопереработки», Докладчик: Кучина Ю.А. – устный доклад.
2. Всероссийская научно-техническая конференция «Современные эколого-биологические и химические исследования, техника и технология производств»; Мурманск, 4 апреля 2025 г. Тема доклада: «Коллоидно-химические свойства водных смесей желатин–сульфатированный полисахарид», Докладчик: Воронько Н.Г. – устный доклад.
3. Международная конференция «Биоматериалы: от исследований к практике»; Москва, 22-25 сентября 2025 г. Тема доклада: «Рыбный желатин, модифицированный агаром, как перспективный гелеобразователь для капсулирования», Докладчик: Воронько Н.Г. – пленарный доклад.
4. VII Всероссийская конференция «Фундаментальная гликобиология»; Москва, 22-26 сентября 2025 г. Тема доклада: «Сравнительный анализ образцов фукоидана из бурых водорослей *Fucus vesiculosus*», Докладчики – Воропаева С.О., Боровинская Е.В. – стендовый доклад.

Заключение

В результате выполненного комплексного исследования супрамолекулярных комплексов белок–полисахарид изучены структурно-реологические свойства белок–полисахаридных комплексов на основе рыбных белков и полисахаридов. В качестве рыбных белков были использованы рыбный желатин типа А, полученный в нашей лаборатории из кожи Атлантической трески, и изолят рыбного белка (из мышечной ткани атлантической трески – отходов рыбопереработки), полученный в нашей лаборатории в рамках проекта в 2024 году. В качестве полисахаридов использовали, каппа-каррагинан и хитозан, полученный в нашей лаборатории из панцирей краба и северной креветки.

Выбран состав супрамолекулярного комплекса полисахарид-белок с высокими гелеобразующими и стабилизирующими свойствами для использования в пищевой промышленности при разработке обогащенных пищевых продуктов. Разработаны принципиальные технологические схемы получения эмульсионного и гелеобразного пищевого продукта с использованием комплекса полисахарид-белок в качестве стабилизатора и/или структурообразователя. В качестве эмульсионного продукта разработан рыбный паштет, в качестве гелеобразного продукта – рыбный пудинг. Получены опытные партии продуктов в соответствии с разработанными технологическими схемами. Продолжена работа по установлению технологических условий получения и очистки фукоидана из бурых водорослей, обладающего антиоксидантной активностью.

Подготовлена заявка на получение патента на изобретение.

План выполнения НИР в 2026 году

1. Выработка опытных партий пищевой продукции с использованием комплексов полисахарид-белок на базе учебно-экспериментального цеха МГТУ.
2. Исследование физико-химических, органолептических, реологических показателей продукции.
3. Оценка пищевой и биологической ценности и безопасности продукции в хранении.
4. Разработка технической документации на продукцию (технических условий, технологических инструкций).
5. Подготовка публикаций (2-х статей) в периодической научной печати по результатам выполненных исследований.
6. Подготовка материалов для заявки на получение второго (в дополнение к плану 2025 года) патента.
7. Подготовка заключительного отчета по проведенным исследованиям и составление рекомендации для практического использования полученных научно-технических результатов в пищевой промышленности.

Список использованных источников

1. Derkach S.R. Rheological Properties of Fish and Mammalian Gelatin Hydrogels as Bases for Potential Practical Formulations / S.R. Derkach, N.G. Voron'ko, Y.A. Kuchina [et al.] // Gels. — 2024. — Vol. 10. — No. 8. — P. 486. <https://doi.org/10.3390/gels10080486>
2. Voron'ko N.G. Phase Behavior of Aqueous Fish Gelatin–Agar Mixtures / N.G. Voron'ko, T.D. Kuzina, D.S. Kolotova [et al.] // Colloid Journal. — 2025. — Vol. 87. — No. 5. — P. 607-622. <http://doi.org/10.1134/S1061933X25600629>
3. Mandelkern L. Crystallization of Polymers: Volume 2. . Kinetics and Mechanisms — Online-Ausg. — Cambridge: Cambridge University Press, 2004. — 478 p.
4. Малкин, А. Я. Реология в процессах образования и превращения полимеров / А. Я. Малкин, С. Г. Куличихин. – М.: Химия, 1985. – 240 с.
5. Djabourov M. Influence of thermal treatments on the structure and stability of gelatin gels / M. Djabourov, P. Papon // Polymer. — 1983. — Vol. 24. — No. 5. — P. 537-542. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(83\)90101-5](https://doi.org/10.1016/0032-3861(83)90101-5)
6. Voron'ko N.G. Complexation of κ-carrageenan with gelatin in the aqueous phase analysed by 1H NMR kinetics and relaxation / N.G. Voron'ko, S.R. Derkach, M.A. Vovk, P.M. Tolstoy // Carbohydrate Polymers. — 2017. — Vol. 169. — P. 117-126. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.04.010>
7. Malkin, A. Ya. Rheology. Concepts, Methods, and Applications / A. Ya. Malkin, A. I. Isayev. – 3nd ed. – Toronto : ChemTec Publishing, 2017. – 485 p.
8. Schramm, G. A Practical Approach to Rheology and Rheometry / G. Schramm. – 2nd ed. – Karlsruhe: Thermo Electron GmbH, 2004. – 259 p.
9. Mezger T. The rheology handbook: for users of rotational and oscillatory rheometers : European coatings library. The rheology handbook. — 5th revised edition. — Hannover: Vincentz, 2020. — 528 p.

10. Clark, A. H. Biopolymer Network Assembly: Measurements and Theory / A. H. Clark, S. B. Ross-Murphy // *Modern Biopolymer Science* / ed. S. Kasapis, I. T. Norton, J. B. Ubbink. – London : Academic Press, 2009. – P. 1 – 27.

<http://doi.org/10.1016/B978-0-12-374195-0.00001-X>

11. Derkach S.R. The rheology of hydrogels based on chitosan–gelatin (bio)polyelectrolyte complexes / S.R. Derkach, N.G. Voron'ko, N.I. Sokolan // *Journal of Dispersion Science and Technology*. — 2017. — Vol. 38. — No. 10. — P. 1427-1434.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2015.03.024>

12. Derkach S.R. Polyelectrolyte Polysaccharide–Gelatin Complexes: Rheology and Structure / S.R. Derkach, Y.A. Kuchina, D.S. Kolotova, N.G. Voron'ko // *Polymers*. — 2020. — Vol. 12. — Polyelectrolyte Polysaccharide–Gelatin Complexes. — No. 2. — P. 266.

<http://doi.org/10.3390/polym12020266>

13. Derkach S.R. Interactions between gelatin and sodium alginate: UV and FTIR studies / S.R. Derkach, N.G. Voron'ko, N.I. Sokolan [et al.] // *Journal of Dispersion Science and Technology*. — 2020. — Vol. 41. — Interactions between gelatin and sodium alginate. — No. 5. — P. 690-698. <http://doi.org/10.1080/01932691.2019.1611437>

14. Derkach S.R. Intermolecular Interactions in the Formation of Polysaccharide-Gelatin Complexes: A Spectroscopic Study / S.R. Derkach, N.G. Voron'ko, Y.A. Kuchina // *Polymers*. — 2022. — Vol. 14. — Intermolecular Interactions in the Formation of Polysaccharide-Gelatin Complexes. — No. 14. — P. 2777. <https://doi.org/10.3390/polym14142777>

15. Su X.-N. Fabrication, modification, interaction mechanisms, and applications of fish gelatin: A comprehensive review / X.-N. Su, M.F. Khan, Xin-Ai, [et al.] // *International Journal of Biological Macromolecules*. — 2025. — Vol. 288. — Fabrication, modification, interaction mechanisms, and applications of fish gelatin. — P. 138723. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.138723>

16. Gubaidullin A.T. Modulation of Structural and Physical-Chemical Properties of Fish Gelatin Hydrogel by Natural Polysaccharides / A.T. Gubaidullin, A.I. Galeeva, Y.G. Galyametdinov [et al.] // *International Journal of Molecular Sciences*. — 2025. — Vol. 26. — No. 7. — P. 2901. <https://doi.org/10.3390/ijms26072901>

17. Derkach S.R. Molecular structure and properties of κ -carrageenan-gelatin gels / S.R. Derkach, N.G. Voron'ko, Yu.A. Kuchina [et al.] // *Carbohydrate Polymers*. — 2018. — Vol. 197. — P. 66-74. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.05.063>

18. Dimitriou C.J. Describing and prescribing the constitutive response of yield stress fluids using large amplitude oscillatory shear stress (LAOStress) / C.J. Dimitriou, R.H. Ewoldt, G.H. McKinley // *Journal of Rheology*. — 2013. — Vol. 57. — No. 1. — P. 27-70. <https://doi.org/10.1122/1.4754023>

19. Hyun K. Large amplitude oscillatory shear as a way to classify the complex fluids / K. Hyun, S.H. Kim, K.H. Ahn, S.J. Lee // *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. — 2002. — Vol. 107. — No. 1-3. — P. 51-65. [https://doi.org/10.1016/S0377-0257\(02\)00141-6](https://doi.org/10.1016/S0377-0257(02)00141-6)

20. Malkin A.Ya. Rheology of Gels and Yielding Liquids/ A.Ya. Malkin, S.R. Derkach, V.G. Kulichikhin // *Gels*. — 2023. — Vol. 9. — No. 9. — P. 715. <https://doi.org/10.3390/gels9090715>

21. Derkach S.R. The rheology of gelatin hydrogels modified by κ -carrageenan / S.R. Derkach, S.O. Ilyin, A.A. Maklakova [et al.] // *LWT - Food Science and Technology*. — 2015. — Vol. 63. — No. 1. — P. 612-619. <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2015.03.024>

22. Fu Z. Effect of partially gelatinized corn starch on the rheological properties of wheat dough / Z. Fu, L. Che, D. Li [et al.] // *LWT - Food Science and Technology*. — 2016. — Vol. 66. — P. 324-331. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.10.052>
23. Sow L.C. Effects of κ -carrageenan on the structure and rheological properties of fish gelatin / L.C. Sow, J.M. Nicole Chong, Q.X. Liao, H. Yang // *Journal of Food Engineering*. — 2018. — Vol. 239. — P. 92-103. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2018.05.035>
24. Hyun K. A review of nonlinear oscillatory shear tests: Analysis and application of large amplitude oscillatory shear (LAOS) / K. Hyun, M. Wilhelm, C.O. Klein [et al.] // *Progress in Polymer Science*. — 2011. — Vol. 36. — A review of nonlinear oscillatory shear tests. — No. 12. — P. 1697-1753. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.02.002>
25. Chassenieux C. Mechanical properties and microstructure of (emul)gels formed by mixtures of proteins and polysaccharides / C. Chassenieux, T. Nicolai // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. — 2024. — Vol. 70. — P. 101781. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2023.101781>
26. Shi X.-D. Fabrication, interaction mechanism, functional properties, and applications of fish gelatin-polysaccharide composites: a review / X.-D. Shi, J.-J. Huang, J.-L. Wu [et al.] // *Food Hydrocolloids*. — 2022. — Vol. 122. — Fabrication, interaction mechanism, functional properties, and applications of fish gelatin-polysaccharide composites. — P. 107106. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.107106>
27. Fan Z. Rheological insight of polysaccharide/protein based hydrogels in recent food and biomedical fields: A review / Z. Fan, P. Cheng, P. Zhang [et al.] // *International Journal of Biological Macromolecules*. — 2022. — Vol. 222. — Rheological insight of polysaccharide/protein based hydrogels in recent food and biomedical fields. — P. 1642-1664. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.10.082>
28. Huang S. Gelling properties and interaction analysis of fish gelatin–low-methoxyl pectin system with different concentrations of Ca^{2+} / S. Huang, Z. Tu, X. Sha [et al.] // *LWT*. — 2020. — Vol. 132. — P. 109826. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109826>
29. Sow L.C. Rheological properties and structure modification in liquid and gel of tilapia skin gelatin by the addition of low acyl gellan / L.C. Sow, S.J. Tan, H. Yang // *Food Hydrocolloids*. — 2019. — Vol. 90. — P. 9-18. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.12.006>
30. Derkach S. Stability and the rheological properties of concentrated emulsions containing gelatin– κ -carrageenan polyelectrolyte complexes / S. Derkach, I. Zhabyko, N. Voron'ko [et al.] // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. — 2015. — Vol. 483. — P. 216-223. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.04.007>
31. Strong fish gelatin hydrogels double crosslinked by transglutaminase and carrageenan / H. Chen, D. Wu, W. Ma [et al.] // *Food Chemistry*. — 2022. — Vol. 376. — P. 131873. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131873>
32. Derkach S.R. Rheological Properties of Fish Gelatin Modified with Sodium Alginate / S.R. Derkach, D.S. Kolotova, N.G. Voron'ko [et al.] // *Polymers*. — 2021. — Vol. 13. — No. 5. — P. 743. <https://dx.doi.org/10.3390/polym13050743>
33. Huang T. Comparison of gelling properties and flow behaviors of microbial transglutaminase (MTGase) and pectin modified fish gelatin / T. Huang, H. Zhao, Y. Fang [et al.] // *Journal of Texture Studies*. — 2019. — Vol. 50. — No. 5. — P. 400-409. <https://doi.org/10.1111/jtxs.12405>

34. Voron'ko N.G. The chitosan–gelatin (bio)polyelectrolyte complexes formation in an acidic medium / N.G. Voron'ko, S.R. Derkach, Y.A. Kuchina, N.I. Sokolan // *Carbohydrate Polymers*. — 2016. — Vol. 138. — P. 265-272. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.11.059>
35. Staroszczyk H. Interactions of fish gelatin and chitosan in uncrosslinked and crosslinked with EDC films: FT-IR study / H. Staroszczyk, K. Sztuka, J. Wolska [et al.] // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. — 2014. — Vol. 117. — Interactions of fish gelatin and chitosan in uncrosslinked and crosslinked with EDC films. — P. 707-712. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.09.044>
36. The effect of microstructure on the sensory perception and textural characteristics of whey protein/κ-carrageenan mixed gels/ E. Çakır, C.R. Daubert, M.A. Drake [et al.] // *Food Hydrocolloids*. — 2012. — Vol. 26. — No. 1. — P. 33-43. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2011.04.011>
37. Zuev Y.F. Underused Marine Resources: Sudden Properties of Cod Skin Gelatin Gel / Y.F. Zuev, S.R. Derkach, L.R. Bogdanova [et al.] // *Gels*. — 2023. — Vol. 9. — Underused Marine Resources. — No. 12. — P. 990. <https://doi.org/10.3390/gels9120990>
38. Development of added-value culinary ingredients from fish waste: Fish bones and fish scales / Ö. Boronat, P. Sintes, F. Celis [et al.] // *International Journal of Gastronomy and Food Science*. — 2023. — Vol. 31. — Development of added-value culinary ingredients from fish waste. — P. 100657. <https://doi.org/10.1016/j.ijgfs.2022.100657>
39. Pérez A. Nutritional Properties of Fish Bones: Potential Applications in the Food Industry / A. Pérez, M. Ruz, P. García [et al.] // *Food Reviews International*. — 2024. — Vol. 40. — Nutritional Properties of Fish Bones. — No. 1. — P. 79-91. <https://doi.org/10.1080/87559129.2022.2153136>
40. Jung W.-K. Fish-bone peptide increases calcium solubility and bioavailability in ovariectomised rats / W.-K. Jung, B.-J. Lee, S.-K. Kim // *British Journal of Nutrition*. — 2006. — Vol. 95. — No. 1. — P. 124-128. <https://doi.org/10.1079/BJN20051615>.
41. Усов А. И. Полисахариды водорослей. Бурая водоросль *Laminaria saccharina* (L.) Lam. как источник фукоидана как источник фукоидана / А.И. Усов, Г.И. Смирнова, М.И. Билан, А.С. Шашков // *Биоорганическая химия*. — 1998. — Т. 24. — №. 6. — С. 437-445.
42. Bilan M.I. Polysaccharides of algae 68. Sulfated polysaccharides from the Kamchatka brown alga *Laminaria bongardiana* / M.I. Bilan, N.G. Klochkova, N.E. Ustyuzhanina [et al.] // *Russian Chemical Bulletin*. — 2016. — Vol. 65. — No. 11. — P. 2729-2736. <https://doi.org/10.1007/s11172-016-1643-1>
43. Билан М.И. Полисахариды водорослей. 60. Фукоидан из тихоокеанской бурой водоросли *Anelopus japonicus* (Harv.) Winne (Ectocarpales, Scytosiphonaceae)/ М.И. Билан, А. Н. Захарова, А. А Грачев [и др.] // *Биоорганическая химия*. — 2007. — Т. 33. — №1. — P. 44-53.
44. Урванцева А. М. Выделение очищенного фукоидана из природного комплекса с полифенолами и его Характеристика / А. М. Урванцева, И. Ю. Бакунина, Н. Ю. Ким // *Химия растительного сырья*. — 2004. — №3. — С. 15-24.
45. Dodgson K.S. Determination of inorganic sulphate in studies on the enzymic and non-enzymic hydrolysis of carbohydrate and other sulphate esters // *Biochemical Journal*. — 1961. — Vol. 78. — No. 2. — P. 312-319. <https://doi.org/10.1042/bj0780312>

46. Гурулева О. Н. Способ получения фукоидана из *Laminaria japonica* Aresch / О. Н. Гурулева, Н. М. Аминаина, Т. И. Вишневецкая // Известия ТИНРО. — 2005. — Т.143 — С. 327 – 333.
47. Taylor K.A. A colorimetric method for the quantitation of uronic acids and a specific assay for galacturonic acid / K.A. Taylor, J.G. Buchanan-Smith // Analytical Biochemistry. — 1992. — Vol. 201. — No. 1. — P. 190-196. [https://doi.org/10.1016/0003-2697\(92\)90194-c](https://doi.org/10.1016/0003-2697(92)90194-c)
48. Fernando I.P.S. A fucoidan fraction purified from *Chnoospora minima*; a potential inhibitor of LPS-induced inflammatory responses / I.P.S. Fernando, K.K.A. Sanjeewa, K.W. Samarakoon [et al.] // International Journal of Biological Macromolecules. — 2017. — Vol. 104. — P. 1185-1193. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.07.031>
49. Daub C.D. Fucoidan from *Ecklonia maxima* is a powerful inhibitor of the diabetes-related enzyme, α -glucosidase / C.D. Daub, B. Mabate, S. Malgas, B.I. Pletschke // International Journal of Biological Macromolecules. — 2020. — Vol. 151. — P. 412-420. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.161>
50. Ganapathy S. Isolation and Bioactive Potential of Fucoidan from Marine Macroalgae *Turbinaria conoides* / S. Ganapathy, S. Lingappa, K. Naidu [et al.] // ChemistrySelect. — 2019. — Vol. 4. — No. 48. — P. 14114-14119. <https://doi.org/10.1002/slct.201903548>
51. Saravana P.S. Hydrothermal degradation of seaweed polysaccharide: Characterization and biological activities / P.S. Saravana, Y.-N. Cho, M.P. Patil [et al.] // Food Chemistry. — 2018. — Vol. 268. — Hydrothermal degradation of seaweed polysaccharide. — P. 179-187. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.06.077>
52. Flórez-Fernández N. Fucoidan from *Fucus vesiculosus*: Evaluation of the Impact of the Sulphate Content on Nanoparticle Production and Cell Toxicity / Flórez-Fernández N., Pontes J.F., Guerreiro F., [et al.] // Marine Drugs. — 2023. — Vol. 21. — Fucoidan from *Fucus vesiculosus*. — No. 2. — P. 115. <https://doi.org/10.3390/md21020115>
53. Ajisaka K. Structural Characteristics and Antioxidant Activities of Fucoidans from Five Brown Seaweeds/ K. Ajisaka, T. Yokoyama, K. Matsuo // Journal of Applied Glycoscience. — 2016. — Vol. 63. — No. 2. — P. 31-37. https://doi.org/10.5458/jag.jag.JAG-2015_024
54. Aminina N.M. Content of polyphenols and antioxidant activity of extracts from certain species of seaweeds/ N.M. Aminina, T.I. Vishnevskaya, E.P. Karaulova, E.V. Yakush // Izvestiya TINRO. — 2017. — Vol. 189. — No. 2. — P. 184-191. <https://doi.org/10.26428/1606-9919-2017-189-184-191>

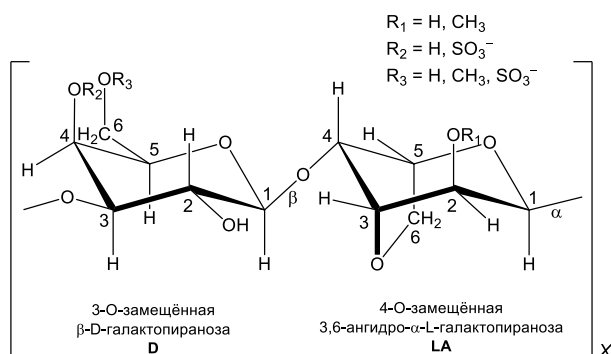
ПРИЛОЖЕНИЕ

Материалы и методы

Материалы и объекты исследования (раздел 1.1.)

В работе использовали коммерческие образцы рыбного желатина (РЖК) из кожи холодноводных рыб и агара (А) производства Sigma–Aldrich Corp. Образец РЖК G7041, Lot № SLCC7087, Канада. Содержание влаги в образце – 12.6%, общего азота – 15.9%, белка – 87.4%. Среднечисленная молекулярная масса M_n – 160 кДа, средневесовая M_w – 228 кДа, средневязкостная M_v – 133 кДа [1]. Изоэлектрическая точка pI РЖК составляет 7.6 – 7.8 [1, 2]. Образец агара А7002, Lot № BCBC2317, Португалия. Содержание влаги – 11.0%, золы – 2.7%. M_n – 240 кДа [2].

Структурная формула агарозы:



Объектами исследования являлись гидрогели РЖК и комплексов РЖК–агар. Исходные водные дисперсии рыбного желатина и агара готовили отдельно путём растворения точных сухих навесок биополимеров с предварительным набуханием при 23°C: желатина – в течение 30 мин, агара – в течение 1 сут. Желатин растворяли при 50°C, агар – при 90°C. Концентрации исходных дисперсий составляли: $C_{\text{РЖК}} = 20\%$, $C_{\text{А}} = 2\%$. Дисперсии биополимеров смешивали в пропорциях, соответствующих заданным концентрациям и массовым соотношениям компонентов, при 40°C. При этом дисперсию желатина приливали к дисперсии агара при постоянном перемешивании. Итоговые концентрации в смесях биополимеров составляли: $C_{\text{РЖК}} = 10\%$, $C_{\text{А}}$ – от 0.2 до 1%. Кроме того, готовили дисперсию отдельно взятого РЖК с концентрацией 10% путём разбавления исходной дисперсии в 2 раза.

В экспериментах по исследованию кинетики гелеобразования (золь→гель перехода) биополимеры растворяли в дистиллированной воде. В этом случае «естественные» значения $pH_{\text{нат}}$ приготовленных дисперсий лежали в пределах от 5.2 до 5.7. В качестве растворителя в опытах по влиянию pH использовали ацетатный (pH от 3.0 до 6.0) и аммиачный (pH от 6.0 до 8.0) буферные растворы.

Формирование гидрогелей в дисперсиях происходило при температуре 4°C, приближенной к температуре реологических испытаний.

Методы исследования. 3D-реометрия (разделы 1.1. – 1.4.)

Реологические характеристики гидрогелей комплексов РЖК–агар определяли методом 3D-реометрии в условиях сдвиговой деформации [3] в осцилляционном режиме [4,5]. Деформация γ изменялась во времени τ по гармоническому закону [3,4]:

$$\gamma(\tau) = \gamma_0 e^{i\omega\tau}, \quad (1)$$

где γ_0 – амплитуда гармонических колебаний деформации и ω – круговая частота (рад/с).

Реакцией исследуемой системы на периодическое изменение деформации являлось возникновение напряжения σ (Па), осциллирующего во времени τ , которое выражается следующим образом [3,4]:

$$\sigma(\tau) = G_\infty \gamma(\tau) + \sigma_0 e^{i(\omega\tau + \delta)}, \quad (2)$$

где G_∞ – остаточный модуль упругости (для жидкостей $G_\infty = 0$); σ_0 – амплитуда периодически изменяющегося напряжения, отстающего по фазе от изменения деформации на угол δ .

Основной характеристикой гармонического режима деформации является комплексный модуль упругости при сдвиге G^* (Па) [3,4]:

$$G^* = \frac{\sigma(\tau)}{\gamma(\tau)} = (G_\infty + G') + iG'' = (G_\infty + G^* \cos\delta) + G^* \sin\delta. \quad (3)$$

где G' и G'' – действительная и мнимая компоненты комплексного модуля упругости G^* , иначе их называют модуль упругости (накопления, сохранения) и модуль механических потерь соответственно.

Тангенс фазового угла механических потерь $\text{tg}\delta$ выражается через отношение компонентов комплексного модуля [3,4]:

$$\text{tg}\delta = \frac{G''}{G'}. \quad (4)$$

При задании изменяющегося по гармоническому закону напряжения $\sigma(\tau)$ можно следить за изменением скорости деформации $\dot{\gamma}(\tau)$. Тогда в качестве характеристики материала можно использовать комплексную динамическую вязкость η^* (Па·с) [3,4]:

$$\eta^* = \frac{\sigma(\tau)}{\dot{\gamma}(\tau)} = (\eta_\infty + \eta') - i\eta'' = \left(\eta_\infty + \frac{\sigma_0}{\gamma_0 \omega} \sin\delta \right) - i \frac{\sigma_0}{\gamma_0 \omega} \cos\delta. \quad (5)$$

где η' и η'' – действительная и мнимая компоненты η^* соответственно, их значения определяются выражениями:

$$\eta' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0 \omega} \sin\delta = \frac{G''}{\omega}, \quad (6)$$

$$\eta'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0 \omega} \cos\delta = \frac{G'}{\omega}. \quad (7)$$

Использовали модульный компактный реометр Physica MCR 302 (Anton Paar GmbH, Грац, Австрия) с измерительной системой конус–плоскость CP50-1 (диаметр плоскости 50 мм, угол между конусом и плоскостью 1°, зазор между вершиной конуса и плоскостью 0.100 мм). Все реологические измерения проводили при постоянной температуре образца (4.00±0.03) °С, контроль которой осуществляли при помощи элемента Пельтье Р-РТD200/GL. Применяли следующие протоколы измерений:

1. временная зависимость комплексного модуля $G^*(\tau)$ при постоянной частоте ($f = 1$ Гц, $\omega = 6.28$ рад/с) и амплитуде деформации ($\gamma = 0.1\%$);

- осцилляционный режим при контроле γ (диапазон 10^{-2} – $10^3\%$) или σ (диапазон 10^{-2} – 10^2 Па) при постоянной частоте $f = 1$ Гц ($\omega = 6.28$ рад/с);
- осцилляционный режим при контроле ω (диапазон 10^{-3} – 10^2 рад/с) при постоянной амплитуде $\gamma = 0.1\%$.

При исследовании кинетики гелеобразования (протокол 1) в измерительную ячейку реометра вводили образцы, предварительно нагретые до 40°C , для «стирания» термической предыстории гелей.

Все реологические измерения в работе были выполнены, по меньшей мере, в трехкратной повторности; расхождение между представленными результатами измерений не превышало 10%.

Реологические свойства желатина и желатин/ИРБ-полисахаридных гидрогелей (рыбный желатин–каппа каррагинан, желатин–хитозан, рыбный белковый изолят–каппа-каррагинан, разделы 1.2.–1.4.) измеряли при сдвиговой деформации на реометре Physica MCR 302 (Anton Paar GmbH, Грац, Австрия) с использованием рабочего узла «конус-пластина» (диаметр конуса – 50 мм; угол между конической поверхностью и пластиной – 1 град).

Измерения проводили в следующих режимах деформации:

- периодические колебания при различных температурах (1, 26, 45°C) с переменной амплитудой, γ , при постоянной частоте или переменной частотой, ω , при постоянной амплитуде; диапазон амплитуды деформации составлял 0,01–1000%, а частоты – 0,01–100 c^{-1} ; изменение заданной температуры находилось в пределах $\pm 0,03^\circ\text{C}$;
- сдвиг образцов при скорости сдвига, $\dot{\gamma}$, контролируемой при различных температурах (1, 26°C); диапазон скорости сдвига составлял 0,01–100 c^{-1} ; регистрировались изменения кажущейся вязкости η ; кривые течения обрабатывались в рамках уравнения Кэссона и уравнения:

$$\sqrt{\sigma} = \sqrt{\sigma_{Y,C}} + \sqrt{\eta_p \dot{\gamma}} \quad (8)$$

и модели Гершеля–Балкли:

$$\sigma = \sigma_{Y,HB} + K \dot{\gamma}^n \quad (9)$$

где $\sigma_{Y,C}$ – предел текучести Кэссона, $\sigma_{Y,HB}$ – предел текучести Гершеля–Балкли, η_p – пластическая вязкость, K – коэффициент консистенции, n – индекс текучести;

- Испытание на ползучесть-восстановление проводилось при постоянном сдвиговом напряжении 1, 3, 5 Па; для расчета вязкоупругих параметров использовалась модель Бюргерса:

$$\gamma(t) = \frac{\sigma}{G_1} + \frac{\sigma}{G_2} \left(1 - e^{-t/\lambda}\right) + \frac{\sigma}{\eta_1} t \quad (10)$$

где γ – деформация сдвига; σ – напряжение сдвига в фазе ползучести; t и λ – время и время запаздывания соответственно; η_1 – установившаяся вязкость (вязкость при нулевом сдвиге); G_1 – мгновенный модуль сдвига, G_2 – модуль медленной упругой деформации.

- сканирование температуры при $\gamma = 1\%$ и $\omega = 6,28 \text{ c}^{-1}$ при повышении температуры со скоростью 2 К/мин, отслеживая изменение модуля упругости, G' , и модуля потерь, G'' .

Методы исследования. Сканирующая электронная микроскопия

Микроструктуру ксерогелей и комплексов РЖК–агар анализировали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием эмиссионного сканирующего электронного микроскопа Merlin (Carl Zeiss AG, Германия) при ускоряющем напряжении 5 кВ. Исходные образцы гидрогелей выдерживали при 4°C в течение 24 ч. Затем образцы были заморожены в жидком азоте и лиофилизированы для получения ксерогелей. Срезы ксерогелей были покрыты смесью золото–палладий (80/20) для получения снимков СЭМ. Распределение эквивалентных диаметров ячеек ксерогелей определяли с помощью программного пакета Mountains SEM® software Digital Surf. Эксперименты СЭМ были проведены в Междисциплинарном Центре «Аналитическая микроскопия» (Казанский федеральный университет, Казань).

Материалы и объекты исследования (разделы 1.2–1.4.)

Приготовление гидрогелей

Для приготовления исходных растворов желатина и к-каррагинана отвешенные порции желатина и полисахарида заливали водой. Все системы оставляли на ночь для набухания. Затем водную дисперсию желатина нагревали до 40°C, водную дисперсию к-каррагинана нагревали при 70°C в течение 1 часа при перемешивании. Затем нагретые растворы полисахарида и растворы желатина смешивали для получения составных растворов с концентрацией желатина 1 % и заданным массовым соотношением полисахарида к желатину $Z = 0.4$ и $0.8 \text{ г}_{\text{к-кар}}/\text{г}_{\text{ж}}$. Для получения термотропных гидрогелей водные дисперсии после смешения охлаждали до температуры, приближенной к температуре испытаний (1 °C), и выдерживали в течение 18 ч.

Для приготовления исходных растворов рыбного желатина и хитозана отвешенные порции желатина и полисахарида заливали водой и 0.1 М уксусной кислотой соответственно. Все системы оставляли для набухания в течение 12 часов. Затем водную дисперсию рыбного желатина нагревали до 40°C, водную дисперсию хитозана нагревали при 70°C в течение 1 часа при перемешивании. Затем нагретые растворы полисахарида и растворы рыбного желатина смешивали для получения составных растворов с концентрацией желатина 10 % и заданным массовым соотношением полисахарида к рыбному желатину $Z = 0.3-0.15 \text{ г}_{\text{хит}}/\text{г}_{\text{рж}}$. Для получения гидрогелей водные дисперсии после смешения термостатировали при температуре 4 °C в течение 20 ч.

Приготовление комплексных гидрогелей изолята рыбного белка (ИРБ) с kappa-каррагинаном

Установлено, что при концентрации изолята рыбного белка (ИРБ) < 5% формируются гели, обладающие низкой прочностью и рыхлой консистенцией, что не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к структурированному продукту. Гидрогели на основе смесей ИРБ и к-каррагинана готовили при фиксированной концентрации $S_{\text{ИРБ}}=5\%$. Концентрацию к-каррагинана ($S_{\text{кар}}$) варьировали в диапазоне 0,05% – 0,3%. Предварительно готовили водные смеси смешивая исходные дисперсии ИРБ и к-каррагинана заданных концентраций.

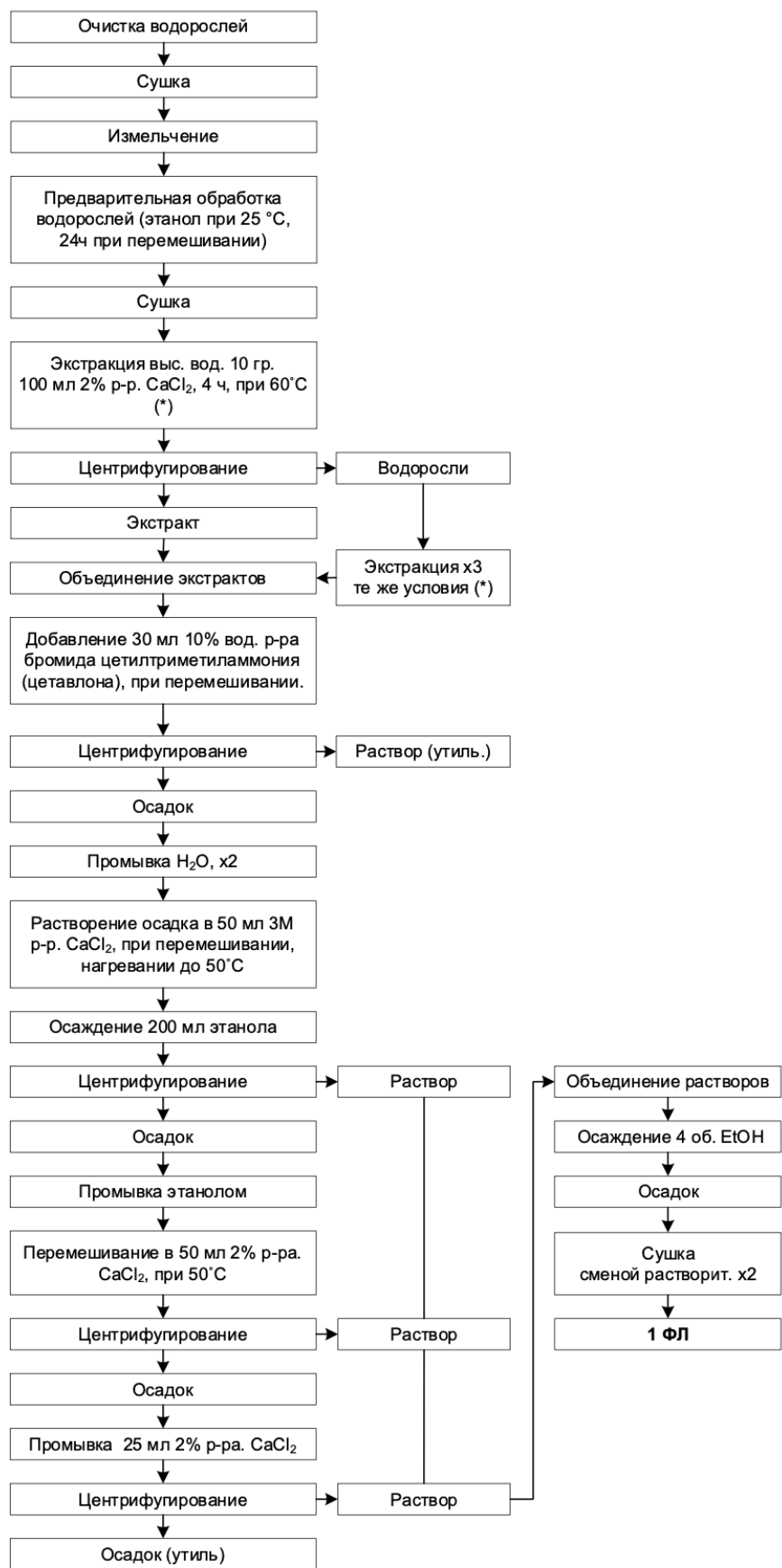
Готовили дисперсию ИРБ ($C_{\text{ИРБ}} = 5\%$) до полного растворения путем доведения pH до 8,0 (1М NaOH и 0,1М NaOH)¹ при комнатной температуре с последующим выдерживанием при 4°C в течение 18 часов. Проводили термостатирование дисперсий при 93-94 °С в течение 20 минут в герметичной таре, после чего переносили в тару для приготовления смеси.

Готовили дисперсии к-каррагинана с концентрациями 0.5, 1, 2 и 3%. Дисперсии оставляли для набухания в течение 12 ч, осуществляя периодическое механическое перемешивание. Затем дисперсии нагревали до 50-70 °С до полного растворения.

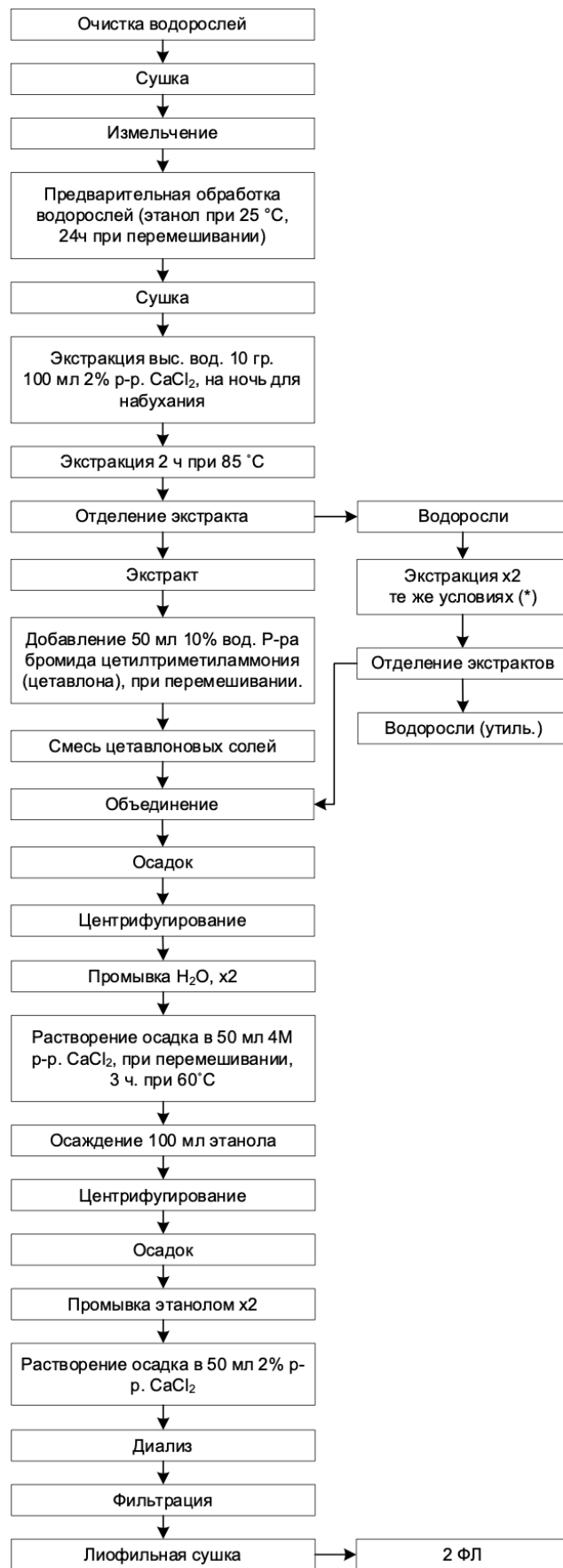
К 2 мл дисперсии к-каррагинана (70°C) добавляли 18 мл дисперсии ИРБ (70 °С) при постоянном перемешивании. Для получения комплексных гидрогелей водные системы после смешения термостатировали при 4°C в течение 16-24 ч.

Технологические схемы получения образцов фукоидана (раздел 3.3.)

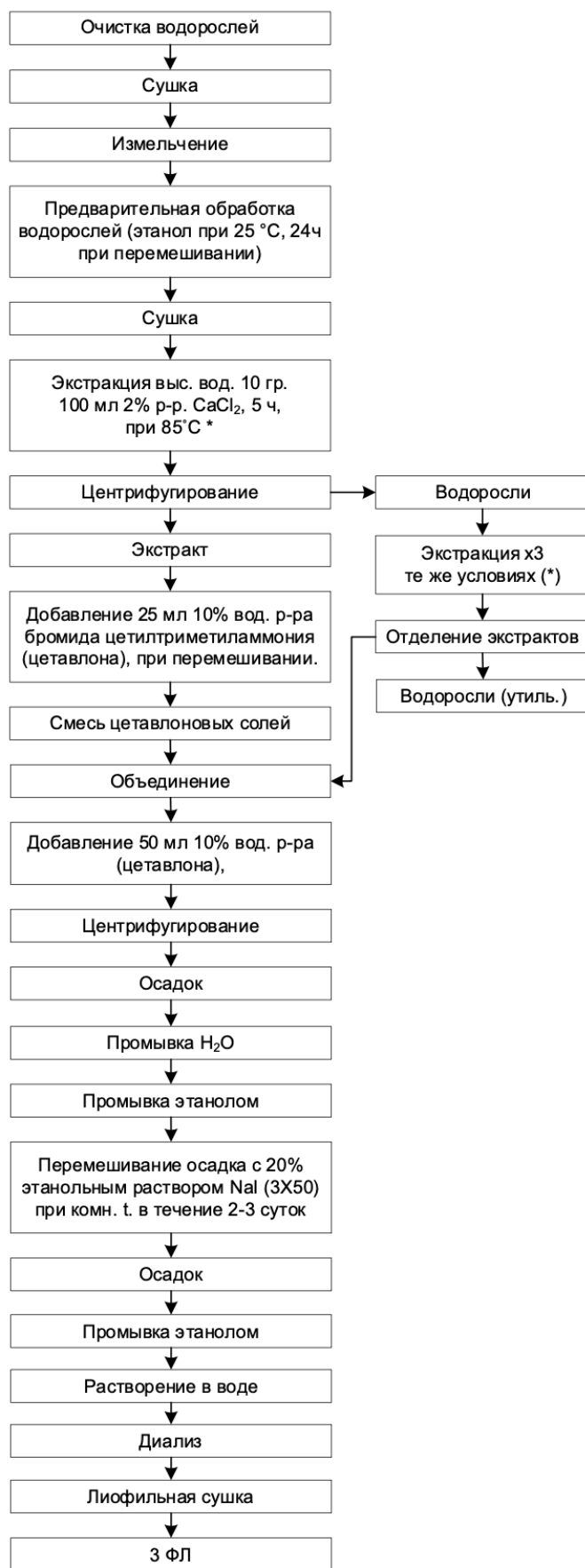
¹ Все использованные в работе неорганические вещества имели квалификацию не ниже «химически чистый».



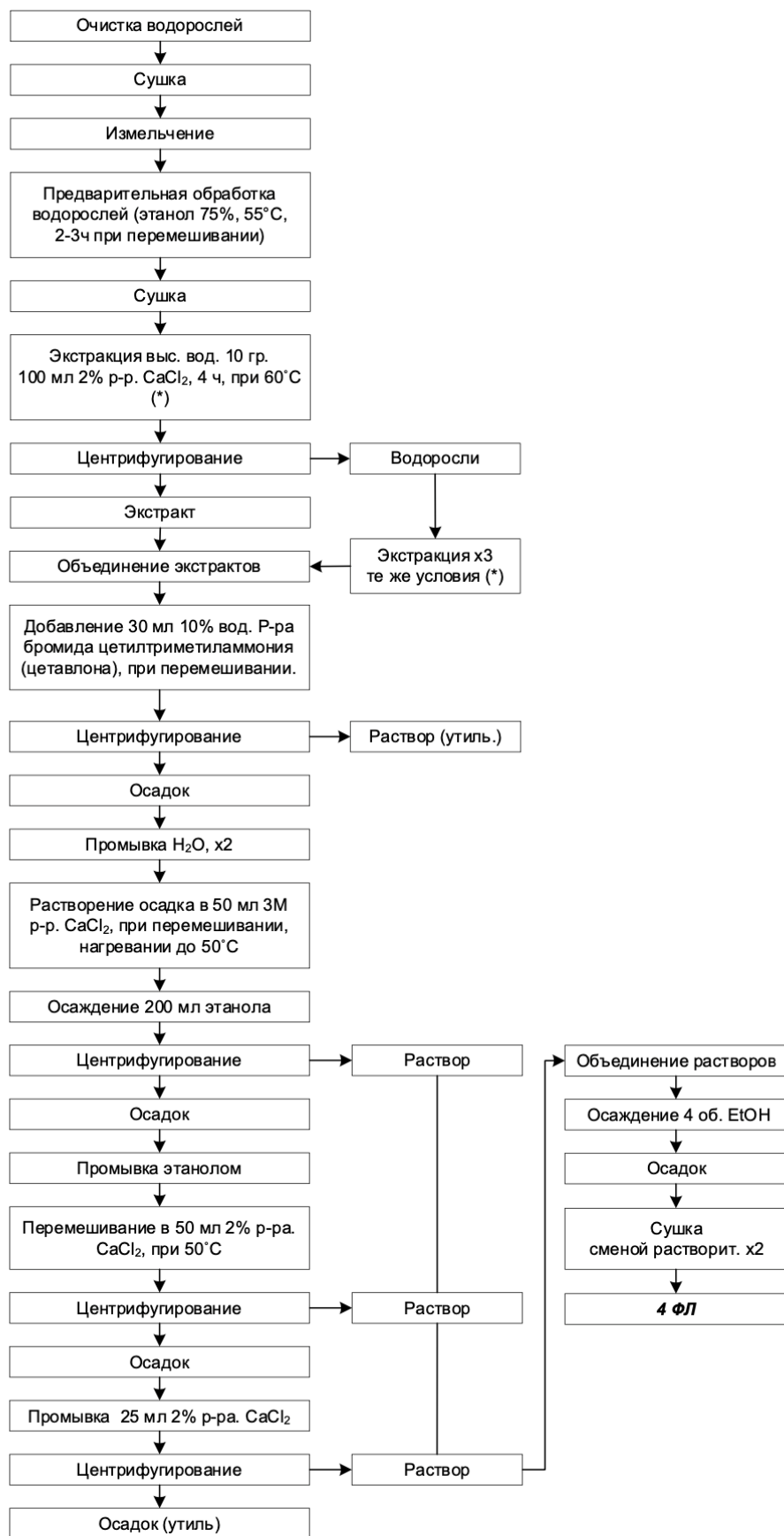
Технологическая схема получения образца фукоидана 1ФЛ [6]



Технологическая схема получения образца фукоидана 2ФЛ [7]



Технологическая схема получения образца фукоидана 3ФЛ [8]



Технологическая схема получения образца фукоидана 4ФЛ [6]

Список использованных источников

1. Derkach S.R. Rheological Properties of Fish and Mammalian Gelatin Hydrogels as Bases for Potential Practical Formulations / S.R. Derkach, N.G. Voron'ko, Y.A. Kuchina [et al.] // Gels. — 2024. — Vol. 10. — No. 8. — P. 486. <https://doi.org/10.3390/gels10080486>
2. Voron'ko N.G. Phase Behavior of Aqueous Fish Gelatin–Agar Mixtures / N.G. Voron'ko, T.D. Kuzina, D.S. Kolotova [et al.] // Colloid Journal. — 2025. — Vol. 87. — No. 5. — P. 607-622. <http://doi.org/10.1134/S1061933X25600629>
3. Malkin, A. Ya. Rheology. Concepts, Methods, and Applications / A. Ya. Malkin, A. I. Isayev. – 3rd ed. – Toronto : ChemTec Publishing, 2017. – 485 p.
4. Schramm, G. A Practical Approach to Rheology and Rheometry / G. Schramm. – 2nd ed. – Karlsruhe: Thermo Electron GmbH, 2004. – 259 p.
5. Mezger T. The rheology handbook: for users of rotational and oscillatory rheometers: European coatings library. The rheology handbook. — 5th revised edition. — Hannover: Vincentz, 2020. — 528 p.
6. Усов А. И. Полисахариды водорослей. Бурая водоросль *Laminaria saccharina* (L.) Lam. как источник фукоидана как источник фукоидана / А.И. Усов, Г.И. Смирнова, М.И. Билан, А.С. Шашков //Биоорганическая химия. – 1998. – Т. 24. – №. 6. – С. 437-445.
7. Bilan M.I. Polysaccharides of algae 68. Sulfated polysaccharides from the Kamchatka brown alga *Laminaria bongardiana* / M.I. Bilan, N.G. Klochkova, N.E. Ustyuzhanina [et al.] // Russian Chemical Bulletin. — 2016. — Vol. 65. — No. 11. — P. 2729-2736. <https://doi.org/10.1007/s11172-016-1643-1>
8. Билан М.И. Полисахариды водорослей. 60. Фукоидан из тихоокеанской бурой водоросли *Anelirus japonicus* (Harv.) Winne (Ectocarpales, Scytosiphonaceae)/ М.И. Билан, А. Н. Захарова, А. А Грачев [и др.] // Биоорганическая химия. — 2007. — Т. 33.— №1. — С. 44-53.

Заявка на патент (ПРОЕКТ) (раздел 4.)

Авторы: Кучина Юлия Анатольевна (RU), Боровинская Екатерина Валерьевна (RU), Деркач Светлана Ростиславовна (RU).

Патентообладатель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Мурманский арктический университет» ФГАОУ ВО «МАУ» (RU)

Способ получения изолята рыбного белка

Изобретение относится к пищевой и перерабатывающей промышленности и может быть использовано для получения изолята рыбного белка (ИРБ) из отходов переработки трески или любой другой рыбы с низким содержанием липидов. Отходы представляют собой срезки мяса — кусочки мышечной ткани произвольной формы и размера с кожей или без кожи; без чешуи. Способ предусматривает последовательное получение двух белковых фракций и включает следующие стадии: измельчение и промывку исходного сырья, щелочное растворение белковых веществ в течение 2 часов при температуре не выше 10 °С и рН водной фазы 12,0±0,1, разделение полученной смеси на две фракции – водный раствор белков и нерастворившиеся белковые вещества. Водный раствор белков затем направляют на изоэлектрическое осаждение при рН 5.5±0,1, с последующим отделением выделившихся белков, их промывкой и сушкой (ИРБ–1). Нерастворившиеся белковые вещества вновь направляют на щелочное растворение в течение 18 часов при температуре 24±1 °С и рН водной фазы 12,0±0,1, затем осветляют полученный раствор и вновь проводят изоэлектрическое осаждение белков при рН 5.5±0,1 с последующим отделением, промывкой и сушкой выделившихся белков (ИРБ–2). Полученные белковые изоляты (ИРБ–1 и ИРБ–2) упаковывают и направляют на хранение.

Изобретение позволяет максимально выделить белковый компонент из сырья и получить два вида белкового изолята, которые характеризуются высоким содержанием белка, низким содержанием минеральных веществ и обладают необходимыми функциональными свойствами (растворимостью и влагоудерживающей способностью).

Известен способ получения белкового концентрата из рыбных отходов (Патент RU2481772C2, 2013 года) с помощью изоэлектрического осаждения. Вторичное сырье рыбоперерабатывающих предприятий измельчают до однородной гомогенной массы и обрабатывают раствором щелочи со значением рН 9,0–11,0 и гидромодулем, равным 9. Полученную суспензию фракционируют в поле центробежных сил в течение 15–30 мин при 7000–9000 об/мин. В результате центрифугирования получают три слоя: нижний – осадок, средний – супернатант, содержащий растворенные белки, верхний – жировая эмульсионная пленка. Липидную фракцию отделяют декантацией, а целевой продукт – супернатант – путем фильтрации. Из полученного целевого раствора извлекают белок путем изоэлектрического осаждения при рН 4,8–5,2. Разделение взвеси проводят центрифужным методом в течение 15–30 мин при 7000–9000 об/мин. Белковый осадок высушивают при температуре не выше 60°С и дополнительно измельчают.

Известен способ получения пищевого белкового продукта (Патент RU2508681C1, 2014 года) предусматривающий мойку и диспергирование рыбных белоксодержащих отходов, обработку полученной массы электроактивированной водой с рН 13–14 при 35–40°С и гидромодуле (1:4)÷(1:5) в течение 25–30 минут. Из полученной смеси затем отделяют жидкую фракцию путем центрифугирования, обрабатывают её озоном в течение 120 минут и подвергают электродиализу для разделения на белоксодержащий продукт и липидсодержащий продукт. Белоксодержащий продукт обрабатывают

электроактивированной водой с рН 2–3 при температуре 25°C и соотношении белоксодержащий продукт : электроактивированная вода = (1:1)÷(1:1,2), в течение 15 минут, затем вновь выделяют белковый продукт ультрафильтрацией, сушат его под вакуумом при температуре 40°C и измельчают.

Известен способ выделения белковой композиции из мышечной ткани (Патент RU2225694C2, 2000 года) в котором экстракцию белковых веществ осуществляют в кислой среде (при значениях рН водной среды 2,5–3,5) с последующим выделением растворенных белков путем изоэлектрического осаждения при рН 5,0–6,5 и отделением нерастворившихся веществ с помощью центрифугирования.

К недостаткам данных способов можно отнести: использование в качестве основного сырья несортированных отходов рыбоперерабатывающих предприятий, что приводит к образованию липидной фракции, которую необходимо отделить от белкового раствора; большие энергозатраты при обработке сырья электроактивированной водой; возможное частичное разрушение триптофана, серина и треонина при проведении экстракции в области очень низких значений рН; небольшой выход готового белкового продукта.

Техническая задача – создание эффективного способа получения из отходов переработки трески белковых изолятов, обладающих высокими технологическими характеристиками.

Технический результат – высокие качественные показатели полученных изолятов рыбного белка и увеличение выхода готового продукта.

Способ осуществляли следующим образом:

Отходы рыбопереработки (срезки трески) измельчали, промывали водой, смешивали с дистиллированной водой (гидромодуль 1:10) и доводили рН реакционной среды до значений $12,0 \pm 0,1$ с помощью 5М NaOH. Растворение белков проводили в течение 2 часов при постоянном перемешивании и температуре не выше 10 °С. Затем раствор белка отделяли от нерастворившихся фракций с помощью фильтрации (фильтр – 4 слоя марлевой ткани), фильтрат направляли на выделение белков методом изоэлектрического осаждения, а осадок на повторное растворение. Осаждение белков проводили при значениях рН водной фазы равных $5,5 \pm 0,1$ ед. (использовали 2М раствор HCl), температуре не выше 10 °С и постоянном перемешивании. Затем выделившиеся белковые вещества обезвоживали центрифугированием (условия разделения: скорость – 3000 об/мин., время – 4 минут), осадок (I фракция ИРБ) направляли на промывку и сушку.

Осадок после стадии фильтрования смешивали с дистиллированной водой (гидромодуль 1:7) и при постоянном перемешивании доводили рН реакционной среды до значений $12,0 \pm 0,1$ с помощью 5М NaOH. После доведения рН реакционную смесь выдерживали в течение 18 часов при температуре 24 ± 1 °С без перемешивания. Отделение нерастворимых фракций белка осуществляли с помощью центрифугирования (условия разделения: скорость – 5000 об/мин., время – 40 минут). Осветленный раствор белков направляли на изоэлектрическое осаждение, которое проводили при значениях рН водной фазы равных $5,5 \pm 0,1$ ед. (использовали 2М раствор HCl), температуре 24 ± 1 °С и постоянном перемешивании. Выделившиеся белковые вещества обезвоживали центрифугированием (условия разделения: скорость – 3000 об/мин., время – 4 минут), осадок (II фракция ИРБ) направляли на промывку и сушку.

Полученные образцы белковых изолятов сушили в лиофильной сушилке при температуре минус 50 °С и остаточном давлении 2,8–4,5 Па.

Готовый продукт представлял собой мелкодисперсный порошок белого или светло-бежевого цвета, без постороннего запаха, без вкуса. Физико-химические показатели качества рыбного белкового изолята представлены в таблице.

Таблица – Показатели качества полученных изолятов рыбного белка

Наименование показателя	Образец 1 (I фракция ИРБ)	Образец 2 (II фракция ИРБ)
Внешний вид	мелкодисперсный порошок	мелкодисперсный порошок
Цвет	светло-бежевый	белый, светло- бежевый
Запах	без запаха	без запаха
Массовая доля влаги, %	5,2	6,3
Массовая доля золы, %	0,8	0,4
Массовая доля белка, %	93,8	93,3
Массовая доля липидов, %	-	-
Влагоудерживающая способность, г/г	6,2	
Растворимость в слабощелочной среде, % (при рН _{в.ф.} 8,0)	60,6	
Выход, % (к массе исходного сырья)	10,4	

Формула изобретения

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФГАОУ ВО «МУРМАНСКИЙ АРКТИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

РЕДАКЦИЯ НАУЧНОГО ЖУРНАЛА «ВЕСТНИК МГТУ»

тел.: (8152) 40-33-56
ул. Спортивная, д. 13, Мурманск, 183010

e-mail: redvst@mauniver.ru
<https://vestnik.mauniver.ru>

По месту требования

СПРАВКА

Настоящим подтверждаем, что статья "Исследование химического состава и определение сроков годности мясокостного фарша из тресковых видов рыб" (авторы: Бражная И. Э., Деркач С. Р., Ускова И. В., Потешкина В. А., Боровинская Е. В., Инюкина М. В., Мордасова А. А.) принята к публикации в журнале «Вестник МГТУ», Т. 28, № 4 (декабрь 2025).

Статья подготовлена при поддержке Российского научного фонда (грант РНФ 23-64-10020).

Главный редактор Ю. В.



Шокина

Примечание:

Исполнитель:

Нач. отдела научных изданий
Инюкина Маргарита Васильевна
тел.: (8152) 40-33-56