ISSN 2074-9414 (Print) 2025 Т. 55 № 1 / Техника и технология пищевых производств / Food Processing: Techniques and Technology ISSN 2313-1748 (Online)

https://doi.org/10.21603/2074-9414-2025-1-2555 https://elibrary.ru/NXBDFC

Кинетические закономерности экстракции целевых компонентов из икорно-ястычного комплекса и его рафината



З. М. Арабова¹, А. Х.-Х. Нугманов^{2,*}, Д. М. Бородулин², И. Ю. Алексанян³, О. И. Коннова^{3,**}

¹ Институт геохимии и аналитической химии имени В. И. Вернадского Российской академии наук^{юск}, Москва, Россия

² Российский государственный аграрный университет – МСХА имени К. А. Тимирязева^ю, Москва, Россия ³ Астраханский государственный технический университется, Астрахань, Россия

Поступила в редакцию: 08.04.2024 Принята после рецензирования: 27.05.2024 Принята к публикации: 04.06.2024

*А. Х.-Х. Нугманов: nugmanov@rgau-msha.ru, https://orcid.org/0000-0002-4093-9982 **О. И. Коннова: okonnova88@gmail.com, https://orcid.org/0009-0007-1691-1780 З. М. Арабова: https://orcid.org/0000-0002-6787-7697 Д. М. Бородулин: https://orcid.org/0000-0003-3035-0354 И. Ю. Алексанян: https://orcid.org/0000-0001-5494-1226

© З. М. Арабова, А. Х.-Х. Нугманов, Д. М. Бородулин, И. Ю. Алексанян, О. И. Коннова, 2025



Аннотация.

Икорно-ястычный комплекс составляет почти 20 % от всех получаемых рыбных отходов. Ввиду его высокой пищевой и биологической ценности из него получают белковые концентраты и фракционированный лецитин. К числу основных технологических операций, сложных по своей организации и аппаратурному обеспечению, следует отнести процессы экстракции исходного икорного сырья и рафината, что обусловило актуальность настоящего исследования. Цель – выявить кинетические закономерности процессов экстракции целевых компонентов из икорно-ястычного комплекса и его рафината, полученного после проведения первой ступени селективного экстрагирования.

Объекты исследования – содержимое ястыков толстолобика, сазана, судака и сома, их рафинат, а также ацетоновый и спиртовой экстракты. В качестве основных методов экспериментального исследования в работе применялись тензометрический, колориметрический и пикнометрический методы, для обработки полученных экспериментальных данных – методы математической статистики, для анализа полученных результатов – системный подход.

Исследование кинетических закономерностей процесса экстрагирования проводилось при атмосферном давлении, постоянной температуре в воздушном термостате, позволяющем поддерживать заданную температуру экстрагента, а также с использованием лабораторного шейкера для трех фиксированных вариантов его проведения. Установили, что продолжительность экстрагирования ацетоном сухой икры составила 45 мин, экстрагирования ацетоном нативной икры – 65 мин, продолжительность процесса экстрагирования спиртом икорного рафината – 35 мин.

Анализ данных скорости экстракции, полученных на основе экспериментальных кривых массопереноса, выявил, что продолжительность процесса можно сократить до рациональных значений. Присутствие на кинетических кривых характерных стадий массопереноса не входит в конфликт с известными положениями теории экстракции, поэтому полученные данные могут использоваться в инженерной практике.

Ключевые слова. Рыбная промышленность, частик, отходы, икра, концентрат, лецитин, экстракция, колориметрия, оптическая плотность, кинетика процесса

Для цитирования: Арабова З. М., Нугманов А. Х.-Х., Бородулин Д. М., Алексанян И. Ю., Коннова О. И. Кинетические закономерности экстракции целевых компонентов из икорно-ястычного комплекса и его рафината. Техника и технология пищевых производств. 2025. Т. 55. № 1. С. 74-88. https://doi.org/10.21603/2074-9414-2025-1-2555

Арабова З. М. [и др.] Техника и технология пищевых производств. 2025. Т. 55. № 1. С. 74–88

https://doi.org/10.21603/2074-9414-2025-1-2555 https://elibrary.ru/NXBDFC Original article Available online at https://fptt.ru/en

Extracting Target Components from Fresh and Refined Sac Roe: Kinetic Patterns



Zarema M. Arabova¹[®], Albert Kh.-Kh. Nugmanov^{2,*}[®], Dmitry M. Borodulin²[®], Igor Yu. Aleksanyan³[®], Olga I. Konnova^{3,**}[®]

¹ Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences^{ROR}, Moscow, Russia

² Russian State Agrarian University – Moscow Timiryazev Agricultural Academy^{ROR}, Moscow, Russia

³ Astrakhan State Technical University^{ROR}, Astrakhan, Russia

Received: 08.04.2024 Revised: 27.05.2024 Accepted: 04.06.2024 *Albert Kh.-Kh. Nugmanov: nugmanov@rgau-msha.ru, https://orcid.org/0000-0002-4093-9982 **Olga I. Konnova: okonnova88@gmail.com, https://orcid.org/0009-0007-1691-1780 Zarema M. Arabova: https://orcid.org/0000-0002-6787-7697 Dmitry M. Borodulin: https://orcid.org/0000-0003-3035-0354 Igor Yu. Aleksanyan: https://orcid.org/0000-0001-5494-1226

> © Z.M. Arabova, A.Kh.-Kh. Nugmanov, D.M. Borodulin, I.Yu. Aleksanyan, O.I. Konnova, 2025



Abstract.

Sac roe makes up 20% of all industrial fish waste. Due to its high nutritional and biological value, sac roe can be recycled into protein concentrates and fractionated lecithin. However, the extraction is a complex technological operation that requires sophisticated hardware. The article describes the kinetic patterns of the extraction processes of target components from sac roe and refined sax roe obtained after the first stage of selective extraction.

The study involved fresh and refined sac roe of silver carp, carp, pike perch, and catfish, as well as acetone and alcohol extracts. The main methods included tensometry, colorimetry, and pycnometry; the data obtained were subjected to mathematical statistics in line with the system approach.

The experiments involved an air thermostat with constant atmospheric pressure and temperature, as well as a laboratory shaker with three modes. The acetone extraction lasted 45 min for the dry sample and 65 min for the fresh sample, the alcohol extraction of the refined sample was 35 min.

The rate data analysis based on experimental mass transfer curves revealed that the extraction time could be rationalized to optimal values. The mass transfer stages on the kinetic curves did not contradict the extraction theory, which means that the obtained data can be used in engineering practice.

Keywords. Fishing industry, particle, waste, sac roe, concentrate, lecithin, extraction, colorimetry, optical density, kinetics

For citation: Arabova ZM, Nugmanov AKh-Kh, Borodulin DM, Aleksanyan IYu, Konnova OI. Extracting Target Components from Fresh and Refined Sac Roe: Kinetic Patterns. Food Processing: Techniques and Technology. 2025;55(1):74–88. (In Russ.) https://doi.org/10.21603/2074-9414-2025-1-2555

Введение

Неориентированная реализация отходов, полученных вследствие переработки рыбного сырья, создает ряд проблем в рыбной отрасли. Ежесуточно при производстве пресервов филе, фаршевой, консервированной и иных типов рыбных продуктов скапливаются тонны отходных материалов [1–3]. Целесообразность решения задач комплексной реализации водных ресурсов не вызывает сомнений, поскольку такой подход позволит не только снизить стоимость выработки традиционных типов обозначенных продуктов, но исущественно увеличить их ассортимент. Массовый и химический состав внутренних органов различных видов рыб подвержен определенным колебаниям. При этом содержание белков, полиненасыщенных жирных кислот, микро- и макроэлементов остается в таких отходных материалах на сравнительно высоком уровне, что делает актуальным дальнейший поиск путей их применения при производстве оригинальной пищевой биологически активной продукции [1, 4, 5]. Например, в химическом составе ястыков частиковых видов рыб Волго-Каспийского рыбохозяйственного бассейна (толстолобик, щука, сазан и карась) и клариевого сома содержание общего белка находится на уровне 20 %, содержание минеральных веществ – около 1,7 %, а липидная составляющая варьируется от 0,4 % у икры карася до 9,8 % у икры сазана [6]. Причем к высокожирным по химическому составу ястыкам, помимо сазана, авторы относят и содержание ястыков толстолобика и сома. Ястыки остальных видов рыб можно отнести к маложирным.

Таким образом, вторичное сырье, являющееся результатом промышленной переработки частиковых видов рыб, а именно икорно-ястычный комплекс (ИЯК), может широко использоваться для выработки различных пищевых продуктов, в том числе и функциональной направленности [3, 7–9].

Проведены предварительные исследования получения фракционированного лецитина и белкового текстурата из рыбного сырья (икра толстолобика, сазана, судака и сома) (патент № 2812352 С1 РФ) [1, 10, 11]. Выбор ИЯК рыб обосновывается тем, что на рыбоперерабатывающих предприятиях в полном объеме используются только ястыки щуки весеннего вылова, которые направляются на выпуск соленой, пробойной, пастеризованной икры. Икра других частиковых рыб, в частности толстолобика, сазана, судака и сома (данный вид частика находится на передовых позициях рыбопереработки среди подобного сырья [12]), перерабатывается в незначительных количествах, в основном из них изготавливают вяленые икорные продукты в синтетических оболочках [12]. Указанная продукция обладает низкой добавочной стоимостью и невысокими потребительскими свойствами [6]. Непереработанные ястыки вместе с другими частями тела (кожа, чешуя) направляются на выпуск кормовой продукции, следовательно, икра частиковых видов рыб является самым массовым недоиспользуемым рыбным вторичным сырьем.

Важный показатель при создании эмульсионных и пастообразных продуктов - содержание фосфатидилхолина в изучаемом частике, обладающем эмульгирующими свойствами [13–15]. Чтобы установить содержание этого соединения в икре изучаемых рыбных объектов, необходимо иметь данные по фракционному составу фосфолипидов, который ранее был определен и подробно представлен авторами [1]. Фракционный состав фосфолипидов икры исследуемых видов рыб включает содержание следующих веществ: фосфатидилхолин, фосфатидилэтаноламин, фосфатидилсерин, сфингомиелин и лизофосфатидилхолин [1, 16]. Фракционный состав фосфолипидов исследуемой икры характеризуется превалирующим содержанием фосфатидилхолина, массовая доля которого составляет 80-90 % в зависимости от вида рыбного объекта. Такие концентрации фосфолипида в составе липидов икры определяют высокие эмульгирующие способности сырья, что дает возможность рекомендовать его использование для получения лецитина.

Кратко опишем способ переработки ИЯК с целью получения из него фракционированного лецитина и белкового текстурата.

В качестве икорного сырья используют ястыки частиковых видов рыб: свежие, размороженные или высушенные. Ястыки пробивают механически, добавляют ацетон температурой не более 40 °C в соотношении 1:4, выдерживают до полного перехода экстрактивных веществ в экстракт, фильтруют и высушивают твердую фазу, которую затем экстрагируют этанолом при температуре 60 °C также до полного перехода экстрактивных веществ в экстракт. Полученную суспензию фильтруют и упаривают на ротационном испарителе. В концентрированный экстракт добавляют дистиллированную воду в соотношении 1:2, после чего смесь упаривают на ротационном испарителе до образования сгустка, который извлекают и сушат до пастообразного состояния, получая фракционированный лецитин. Отфильтрованную белковую массу спиртового экстракта высушивают конвективным способом, получая текстурат. Добавление дистиллированной воды способствует разрушению сольватных оболочек, образуемых молекулами этанола вокруг молекул растворенного вещества – лецитина (что приводит к резкому уменьшению его растворимости и более полному удалению этанола путем упаривания) [17-19].

Существует коммерческий интерес к получению полиненасыщенных жирных кислот, особенно в отношении эйкозапентаеновой (ЭПК) и докозагексаеновой кислот (ДГК), поскольку эти ω-3 жирные кислоты потенциально полезны для профилактики различных заболеваний человека. Несмотря на то что соевые бобы и яичный желток являются основными коммерческими источниками лецитина, в соевом лецитине процент ненасыщенных жирных кислот присутствует на очень низком уровне по сравнению с насыщенными жирными кислотами. Кроме того, лецитин из соевых бобов не содержит ω -3 жирных кислот, ЭПК и ДГК, а фосфолипиды яичного желтка имеют относительно высокий уровень холестерина и неблагоприятный профиль жирных кислот, в отличие от рыбного лецитина. Лецитин, полученный из отходов переработки толстолобика, сазана, сома и судака, представляет собой липкое жирное вещество, состоящее в основном из смесей фосфолипидов, особенно фосфатидилхолина и фосфатидилэтаноламина, с небольшим количеством глицеридов, нейтральных липидов и других взвешенных веществ. Следовательно, решение задачи эффективного производства рыбного фракционированного лецитина является актуальным с учетом использования в качестве фактически бросового сырья отходов рыбопереработки, что обусловливает заметное снижение себестоимости получаемого лецитина.

Технологическая схема производства фракционированного лецитина и белкового текстурата из рыбного вторичного сырья, разработанная на основании приведенных выше примеров, представлена на рисунке 1.

Арабова З. М. [и др.] Техника и технология пищевых производств. 2025. Т. 55. № 1. С. 74–88



Рисунок 1. Технологическая схема производства фракционированного лецитина и белкового текстурата из рыбного вторичного сырья

Figure 1. Fractionated lecithin and protein texturate from secondary fish raw materials: production flow chart

К числу сложных и дорогостоящих по своей организации и аппаратурному обеспечению основных технологических операций (рис. 1), отвечающих за качество и себестоимость конечной продукции, следует отнести, помимо сушки, замораживания и дефростации, процессы экстракции исходного икорного сырья и рафината, получаемого после проведения первой ступени избирательного экстрагирования. Для нахождения удельного выхода готовой продукции, продолжительности операции экстракции, выявления механизма массопереноса необходимы изучение и анализ кинетических закономерностей процессов экстракции из ИЯК и его рафината, получаемого после проведения первой ступени селективного экстрагирования [20–22].

Цель исследования – выявить кинетические закономерности процессов экстракции целевых компонентов из икорно-ястычного комплекса и его рафината, полученного после проведения первой ступени селективного экстрагирования.

Объекты и методы исследования

Объекты исследования – икорно-ястычные комплексы (ИЯК) толстолобика, сазана, судака и сома, их рафинат, полученный после проведения первой ступени селективного экстрагирования, а также ацетоновые и спиртовой экстракты.

На начальном этапе исследования требовалось определить зависимость оптической плотности от концентрации изучаемых экстрактов. Последняя определялась тензометрическим методом с использованием прибора МХ-50 (A&D Co., LTD, Япония), а именно удалением экстрагента под воздействием ИК-излучения при пятикратном дублировании опытов.

Для выявления кинетических закономерностей процесса экстракции лецитина из ИЯК и определения текущей концентрации экстракта реализован метод фотометрии при помощи фотометра B-1200 (Shanghai Mapada Instruments Co., Ltd., Китай) при пятикратном дублировании опытов. Данный прибор дает возможность быстро оценить скорость операции, ее зависимость от влияющих параметров с минимальной погрешностью.

Изучение кинетических закономерностей процесса экстрагирования проводилось при атмосферном давлении и при таком термическом режиме в воздушном термостате, который позволял поддержать заданную температуру экстрагента. Также использовали лабораторный шейкер, благодаря чему взаимодействие между твердой и жидкой фазами в колбах осуществлялось в динамических условиях. Исследования проводились в трех различных вариантах:

– экстрагирование ацетоном сухой икры, имеющей влажность $10,0 \pm 0,5 \%$, при соотношении сырье:растворитель 1:4 и температуре экстрагента $40 \pm 1 \degree$ С проводилось до достижения величины оптической плотности у экстракта, близкой к 2,350 Б при рабочей длине волны 420 нм, что соответствует максимально возможной его концентрации – 10,36 кг/м³;

– экстрагирование ацетоном нативной икры, имеющей влажность $65,6 \pm 1,3$ %, при соотношении сырье:растворитель 1:1,5 и температуре экстрагента 40 ± 1 °C проводилось до достижения величины оптической плотности у экстракта близкой к значению 1,910 Б при рабочей длине волны 460 нм, что соответствует максимально возможной его концентрации – 7,65 кг/м³; – экстрагирование этиловым спиртом икорного рафината при соотношении сырье:растворитель 1:8 и температуре экстрагента 60 ± 1 °C проводилось до достижения величины оптической плотности у экстракта, близкой к значению 1,870 (ед. измерения плотности) при рабочей длине волны 360 нм, что соответствует максимально возможной его концентрации – 7,68 кг/м³.

Выбор экстрагента обусловлен нерастворимостью в ацетоне фосфатидилхолина: необходимо оставить его в исходном сырье. А извлечь из ИЯК – все растворимые в ацетоне вещества, при этом фосфатидные фракции – лишь частично. Выбор этилового спирта в качестве экстрагента на заключительном этапе реализации массообменных процессов обусловлен, прежде всего, его принадлежностью к пищевым материалам. К тому же, когда в рафинате минимально присутствуют все фосфатидные фракции, лецитин растворяется в нем лучше. При завершении экстрагирования спиртом рыбного рафината в экстракт добавляют дистиллированную воду, т. к. лецитин легко гидратируется с образованием эмульсий, что позволяет увеличить его выход.

Плотность получаемых в данном исследовании экстрактов определялась пикнометрическим способом, который дает приемлемую инженерную точность получаемых результатов, при этом прост и удобен в использовании.

Статистическая обработка экспериментальных данных (при пятикратной повторности экспериментов): составлялась таблица измерений, и определялось среднее значение измеряемой величины; определялись единичные отклонения, вычислялись квадраты отклонений, определялись средние квадратичные отклонения; определялись и исключались промахи из таблицы измерений; определялись средние квадратичные отклонения средней величины; определялся критерий Стьюдента при доверительной вероятности 0,95; вычислялись погрешности результатов измерений; определялись относительные погрешности.

Коэффициент линейной корреляции, необходимый для определения взаимосвязи между двумя характеристиками экстрактов, а именно экспериментально полученными величинами оптической плотности и концентрации экстрактов, рассчитывался при помощи программы для работы с электронными таблицами Excel.

Результаты и их обсуждение

Определены длины волн, соответствующие максимуму поглощения света икорным экстрактом. Построены кривые зависимости оптической плотности (D, Б) исследуемых экстрактов от длины волны $(\lambda, нм)$ (рис. 2–4), а также оптической плотности от концентрации растворов (рис. 5).

Анализ экспериментальных данных значений D для исследуемых экстрактов от λ (рис. 2–4) показал наличие двух пиков значений D для экстрактов из сухой



Рисунок 2. Зависимость оптической плотности ацетонового экстракта, полученного при взаимодействии сухой икры и ацетона (1:4), от длины волны



Figure 2. Effect of wavelength on optical density of acetone extract of dry sac roe (1:4)

Рисунок 3. Зависимость оптической плотности ацетонового экстракта, полученного при взаимодействии свежей икры и ацетона (1:1,5), от длины волны

Figure 3. Effect of wavelength on optical density of acetone extract of fresh sac roe (1:1.5)





Figure 4. Effect of wavelength on optical density of ethyl extract of refined sac roe (1:8)

и свежей икры и ацетона (рис. 2, 3), а также наличие одного пика значений D для экстрактов из рафината и этилового спирта (рис. 4).

Несмотря на наличие двух пиков на графиках (рис. 2, 3), наиболее приемлемым для изучения остается один из них. При этом для экстрактов, полученных при взаимодействии сухой икры и ацетона (1:4), этот пик приходится на рабочую длину волны, равную 420 нм; свежей икры и ацетона (1:1,5) – 460 нм; икорного рафината и этилового спирта (1:8) – 360 нм (рис. 4). Разные концентрации имеют соответствие определенному значению оптического показателя, причем минимальным значениям концентраций соответствует минимальное значение оптической плотности и наоборот (табл. 1).

Учитывая, что, согласно закону Бугера-Ламберта-Бера, оптическая плотность полученных экстрактов должна быть прямо пропорциональна концентрации окрашенного вещества, необходимо проверить данные таблицы 1 на соответствие упомянутому закону путем построения линейной графической зависимости между данными показателями (рис. 5) и расчета коэффициента корреляции между этими двумя показателями.

Линейная аппроксимация оптической плотности (D) изучаемых экстрактов, полученных при фиксированной рабочей длине, от их концентрации (рис. 5), а также рассчитанные для каждого отдельного случая коэффициенты корреляции, значение которых и подтверждает известный закон светопоглощения, математически описываются следующим образом:

– ацетоновый экстракт, полученный из сухой икры:

$$D = 1,921C_{\rm r}$$
 (1)

- ацетоновый экстракт, полученный из нативной икры:

$$D = 1,7822C_{\rm o}$$
 (2)

 – этиловый экстракт, полученный из икорного рафината:

$$D = 1,7094C_{y}$$
 (3)

где C_x – концентрация экстракта, %; коэффициент линейной корреляции соответственно – 0,987; 0,988; 0,999.

Следует отметить, что, определив для получаемого экстракта при фиксированной рабочей длине волны оптическую плотность, можно вычислить текущую концентрацию раствора C_x , %, используя уравнения 1–3. Область применения уравнений 1 и 2 охватывает экстрагирование ИЯК частиковых видов рыб ацетоном для интервала C_x от 0 до 4,5 %, а область применения уравнения 3 – экстрагирование ИЯК частиковых видов рыб этиловым спиртом для интервала C_y от 0 до 4,0 %.

Такая оперативность позволит достаточно точно и быстро при изучении кинетики экстрагирования определить скорость протекания процесса и кинетические коэффициенты его интенсивности от влияющих факторов. Однако математическое описание процессов массопереноса, к которым относится и экстрагирование, базирующееся на законе Фика, предполагает, что концентрация в нем выражается объемной величиной C_3 , кг/м³, поэтому было бы логичнее получить математические зависимости, подобные 1–3, где концентрация выражалась бы не в процентах, а в кг/м³.

Для получения искомой зависимости необходимо проведение дополнительных экспериментальных исследований по определению плотностных характеристик экстрактов (табл. 2). Зная физическую плотность и концентрацию в процентах изучаемого экстракта, можно вычислить его объемную концентрацию.

На рисунке 6 представлена графическая зависимость оптической плотности полученных экстрактов

Таблица 1. Концентрация изучаемых экстрактов и соответствующая им оптическая плотность, средние значения

Table 1. Concentration and optical density of extracts, mean values

Наименование сырья	Концентрация экстракта, %	Оптическая плотность, Б				
Экстракт из сухой икры и ацетона, соотношение 1:4, $\lambda = 420$ нм						
ИЯК толстолобика	1,28	2,258				
ИЯК сазана	1,41	2,540				
ИЯК судака	1,21	2,172				
ИЯК сома	1,33	2,349				
Экстракт из свежей икры и ацетона, соотношение 1:1,5, λ = 460 нм						
ИЯК толстолобика	0,91	1,721				
ИЯК сазана	0,99	1,921				
ИЯК судака	0,81	1,575				
ИЯК сома	0,92	1,766				
Экстракт из икорного рафината и этилового спирта, соотношение 1:8, $\lambda = 360$ нм						
Рафинат толстолобика	1,03	1,757				
Рафинат сазана	1,04	1,774				
Рафинат судака	0,89	1,482				
Рафинат сома	1,06	1,819				



Рисунок 5. Зависимость оптической плотности изучаемых экстрактов от концентрации растворов и их линейная аппроксимация, подтверждающая закон Бугера-Ламберта-Бера

Figure 5. Solution concentration vs. optical density: linear approximation confirming the Beer-Bouguer-Lambert Law

Таблица 2. Концентрация и физическая плотность изучаемых экстрактов

Table 2. Concentration and physical density of extracts	Table 2.	Concentration	and p	hysical	density	of extracts
---	----------	---------------	-------	---------	---------	-------------

Наименование сырья	Концентрация экстракта, %	Физическая плотность, кг/м ³	Концентрация экстракта, кг/м ³					
		(средние значения)	(расчетные значения)					
Экстракт из сухой икры и ацетона, соотношение 1:4, $\lambda = 420$ нм								
ИЯК толстолобика	1,28	793,15	10,152					
ИЯК сазана	1,41	793,34	11,186					
ИЯК судака	1,21	793,01	9,595					
ИЯК сома	1,33	793,21	10,549					
Экстракт из свежей икры и ацетона, соотношение $1:1,5, \lambda = 460$ нм								
ИЯК толстолобика	0,91	843,74	7,678					
ИЯК сазана	0,99	844,53	8,361					
ИЯК судака	0,81	843,54	6,833					
ИЯК сома	0,92	843,76	7,762					
Экстракт из икорного рафината и этилового спирта, соотношение 1:8, $\lambda = 360$ нм								
Рафинат толстолобика	1,03	784,33	8,078					
Рафинат сазана	1,04	784,28	8,156					
Рафинат судака	0,89	784,96	6,986					
Рафинат сома	1,06	784,19	8,312					





Рисунок 6. Зависимость объемной концентрации экстрактов от оптической плотности и их линейная аппроксимация Figure 6. Optical density vs. volume concentration: linear approximation от их объемной концентрации, аппроксимируя которые можно получить уравнение, позволяющее в дальнейшем рассчитывать содержание целевых веществ в вырабатываемых ацетоновых и этиловых экстрактах.

Полученная линейная зависимость (рис. 5, 6), является универсальной для всех изучаемых ИЯК рыб, что позволяет применять такой градуировочный график для определения концентрации экстрактов любой изучаемой икры данного исследования. Линейная аппроксимация объемной концентрации экстрактов C_{3} (кг/м³), полученная при фиксированной рабочей длине, от оптической плотности (D) математически описывается следующим образом:

– ацетоновый экстракт, полученный из сухой икры:

$$C_{2} = 4,4470D$$
 (4)

- ацетоновый экстракт, полученный из нативной икры:

$$C_{2} = 4,3864D$$
 (5)

 – этиловый экстракт, полученный из икорного рафината:

$$C_{2} = 4,4954D$$
 (6)

В итоге получены простые математические зависимости концентрации исследуемых экстрактов от оптической плотности. Область применения уравнений 4 и 5 охватывает экстрагирование ИЯК частиковых видов рыб ацетоном для интервала C_x от 0 до 15 кг/м³, а область применения уравнения 6 – экстрагирование ИЯК частиковых видов рыб этиловым спиртом для интервала C_x от 0 до 12 кг/м³.

Применение градуировочных графиков является наиболее распространенным и точным методом фотометрических измерений, однако основные ограничения метода связаны с влиянием третьих компонентов, которые находятся в пробе и не определяются, но оказывают влияние на конечный результат. При этом использование уравнений 4–6 позволит оперативно, непосредственно по ходу реализации процесса экстрагирования, определять концентрацию экстракта в нужной единице измерения и с допустимой инженерной точностью, что, несомненно, является весомым достоинством применяемого фотометрического метода при исследовании экстракционных технологий.

В результате проведенных экспериментальных исследований по изучению кинетических закономерностей экстрагирования с использованием фотометра фотоэлектрического В-1200 при пятикратном дублировании опытов для экстракта найдены средние показатели оптической плотности (D), отвечающие длительности экстракции (τ) целевых компонентов икорного сырья как в ацетоне, так и в этиловом спирте. Опираясь на опытные данные и соотношения для пересчета D в долю сухого остатка в концентрации экстракта (4–6), получены кривые экстракции (рис. 7–9).

Продолжительность экстрагирования ацетоном сухой икры при вышеописанных условиях составляет 4 мин, за это время концентрация получаемого экстракта в среднем по всем видам икорного сырья составила ≈ 10 кг/м³ (рис. 7). Продолжительность процесса экстрагирования ацетоном нативной икры – 65 мин, концентрация получаемого экстракта в среднем по всем видам икорного сырья $-\approx 7,6$ кг/м³ (рис. 8). Продолжительность процесса экстрагирования спиртом икорного рафината – 35 мин, концентрация получаемого экстракта в среднем по всем видам икорного сырья $-\approx 7,6$ кг/м³ (рис. 8).

Выявление механизма переноса массы при экстракции осуществляется с использованием функций ее интенсивности в зависимости от концентрации экстракта:



Рисунок 7. Кривые процесса экстрагирования ацетоном сухой икры при температуре экстрагента 40 °C и соотношении взаимодействующих веществ 1:4

Figure 7. Extraction curves for dry sac roe with acetone (1:4) at 40°C extractant temperature



Рисунок 8. Кривые процесса экстрагирования ацетоном нативной икры при температуре экстрагента 40 °C и соотношении взаимодействующих веществ 1:1,5



Figure 8. Extraction curves for fresh sac roe with acetone (1:1.5) at 40°C extractant temperature

Рисунок 9. Кривые процесса экстрагирования спиртом икорного рафината при температуре экстрагента 60 °С и соотношении взаимодействующих веществ 1:8

Figure 9. Extraction curves for refined sac roe with alcohol (1:8) at 60°C extractant temperature

$$\frac{dC_{\scriptscriptstyle 9}}{d\tau} = f(C_{\scriptscriptstyle 9}) \tag{7}$$

На рисунках 10–12 представлена данная зависимость, полученная расчетно-графическим путем, где продолжительность процесса переведена в секунды.

На оси абсцисс (рис. 10–12) отложена не продолжительность массопереноса, а уровень насыщения экстрагентом целевыми компонентами, т. е. достижения определенной концентрации этих веществ в нем. Это связано с тем, что в таком варианте графического представления кинетики экстрагирования, во-первых, на кривой скорости будут более наглядно видны характерные периоды экстрагирования. При этом время достижения рациональной конечной концентрации сухих веществ в экстрагенте можно определить уже опосредованно через саму величину концентрации исследуемого экстракта. Во-вторых, что является более важным, данная графическая интерпретация показывает, до какой конечной рациональной концентрации экстракта при данных режимных параметрах массопереноса необходимо проводить этот процесс, т. е. до такой величины, при которой значение скорости является уже нерациональным с точки зрения реализации самой технологической операции экстрагирования.

Например, на рисунке 10 четко прослеживается, что экстрагирование ацетоном сухой икры при температуре экстрагента 40 °C и соотношении взаимодействующих веществ 1:4 наиболее рационально проводить до достижения в экстракте концентрации 9–9,5 кг/м³. Из рисунка 11 понимаем, что экстрагирование ацетоном нативной икры при температуре экстрагента 40 °C и соотношении взаимодействующих веществ 1:1,5 наиболее рационально проводить до достижения в экстракте концентрации 4–4,5 кг/м³, что, скорее всего, связано с завершением перехода из сырья в экстрагент воды, который нивелирует экстрактивные возможности применяемого растворителя. Из рисунка 12 видно, что экстрагирование спиртом икорного рафината при температуре экстрагента 60 °С и соотношении взаимодействующих веществ 1:8 наиболее рационально проводить до достижения в экстракте концентрации 7–8 кг/м³. На кинетических кривых присутствуют несколько характерных периодов проведения процесса. Рассмотрим каждый вид экстрагирования отдельно.

Анализ кинетики экстрагирования ацетоном сухой икры (рис. 10) показал, что на кривых скорости наблюдаются два характерных периода проведения этого процесса: первый – в интервале 0–4,0 кг/м³, второй – 4,0–10,0 кг/м³. На первом этапе зафиксирована максимальная скорость процесса, которая снижается по мере насыщения экстракта. Это происходит за счет смены в капиллярных объемах насыщенного раствора на обедненный и снижения сопротивления переноса экстрактивных веществ ввиду полного смачивания сухих икринок. При этом на ее поверхности увеличивается количество экстрактивных веществ, которые интенсивно переходят в экстракт, перекрывая тем самым снижающую разность массообменных потенциалов. Спад интенсивности экстрагирования на второй стадии обусловлен уже заметным снижением движущей силы массопереноса по причине падения концентрации экстрагируемых составляющих в рафинате и их количества в экстрагенте.

Анализ кинетики экстрагирования ацетоном нативной икры (рис. 11) привел к выводу, что на кинетических кривых присутствуют уже три характерных периода проведения этого процесса, причем первый и второй периоды также подразделяются на два само-



1 – Икра сома 2 – Икра толстолобика 3 – Икра судака 4 – Икра сазана

Рисунок 10. Кинетика экстрагирования ацетоном сухой икры при температуре экстрагента 40 °С и соотношении взаимодействующих веществ 1:4

Figure 10. Extraction kinetics for dry sac roe and acetone (1:4) at 40°C extractant temperature



Рисунок 11. Кинетика экстрагирования ацетоном нативной икры при температуре экстрагента 40 °C и соотношении взаимодействующих веществ 1:1,5

Figure 11. Extraction kinetics for fresh sac roe (1:1.5) at 40°C extractant temperature



1 – Икра сома 2 – Икра толстолобика 3 – Икра судака 4 – Икра сазана

Рисунок 12. Кинетика экстрагирования спиртом икорного рафината при температуре экстрагента 60 °C и соотношении взаимодействующих веществ 1:8

Figure 12. Extraction kinetics for refined sac roe (1:8) at 60°C extractant temperature

стоятельных участка, а третий период указывает на участок вялотекущего перехода экстрактивных веществ в экстракт. Первый период экстрагирования, который заканчивается при достижении концентрации экстракта значения 1,5 кг/м³, объясняется таким же образом, как и кинетика экстрагирования ацетоном сухой икры. Второй период, находящийся в диапазоне концентрации сухих веществ в экстракте от 1,5 до 4,0 кг/м³, объясняется появлением в сложной структуре икринок большого количества пор из-за вытеснения влаги из икорного сырья в экстракт, что делает икорную частицу неким подобием губки. Ввиду этого возникает большое количество замкнутых или труднодоступных для извлечения целевых веществ зон. Наряду с этим, за счет возникновения локальной движущей силы между замкнутыми и свободными порами происходит разрушение перегородок и, соответственно, этих зон, тем самым интенсифицируя массоперенос. Как видно на кривой, когда целевой компонент уже извлечен из этих областей, скорость падает. Третий период, находящийся в диапазоне концентрации сухих веществ в экстракте от 4,0 до 8,5 кг/м³ и показывающий вялотекущий переход экстрактивных веществ в экстракт, объясняется заметным снижением количества замкнутых или труднодоступных для извлечения целевых веществ зон в рафинате. Оставшиеся замкнутые поры имеют сравнительно малые размеры, однако наличие в других порах менее разбавленного экстрагента, чем в ядре, позволяет накопить необходимую движущую силу для их разрушения и дополнительного извлечения целевых веществ. Количество извлекаемых веществ при этом сравнительно мало, и их извлечение носит скачкообразный характер, что и наблюдается на кривой в данном диапазоне концентраций.

Анализ кинетики экстрагирования спиртом икорного рафината (рис. 12) выявил, что на кинетических

кривых присутствуют два периода экстрагирования. Первый период, находящийся в диапазоне концентрации сухих веществ в экстракте от 0 до 3,0 кг/м³, представляет собой двухэтапное увеличение скорости экстрагирования с неким участком падения этого параметра. Второй период, находящийся в диапазоне концентрации сухих веществ в экстракте от 3,0 до 8,0 кг/м³, указывает на монотонное снижение скорости перехода экстрактивных веществ в экстракт. Характер кинетической кривой в первом периоде объясняется тем, что вначале из икорного рафината, который, как указывалось ранее, представляет собой высокопористую структуру, извлекается целевой компонент из свободных пор, имеющий участок как роста скорости извлечения (0-1,5 кг/м³), так и его падения (1,5–2,0 кг/м³). Затем извлечение происходит из замкнутых пор и труднодоступных зон, что снова приводит к росту скорости экстракции (2,0-3,0 кг/м³). Спад интенсивности экстракции на второй стадии обусловлен уже заметным снижением движущей силы массопереноса по причине падения концентрации экстрагируемых составляющих в рафинате и ее повышения в экстрагенте.

Выводы

Выявлены кинетические закономерности процессов экстракции из ИЯК и его рафината, полученного после проведения первой ступени селективного экстрагирования. Анализ результатов изучения кинетики экстрагирования показал, что на кривых скорости наблюдались характерные периоды проведения процесса. Отметим отдельно каждый вид экстрагирования.

1. Экстракция высушенной икры ацетоном включает два характерных периода: первый – в диапазоне концентрации от 0 до 4,0 кг/м³, и второй – от 4,0 до 10,0 кг/м³. В первом периоде скорость возрастает благодаря максимальной движущей силе, которая постепенно снижается из-за насыщения экстракта, однако смена насыщенного раствора в капиллярах на обедненный приводит к уменьшению сопротивления массопереносу за счёт полного смачивания икринок, что увеличивает количество экстрактивных веществ на поверхности икры и компенсирует снижение разности массообменных потенциалов. Во втором периоде падение скорости связано с уменьшением движущей силы вследствие снижения концентрации веществ в рафинате и ее роста в экстрагенте.

2. Экстракция свежей икры ацетоном состоит из трех характерных периодов, причем первый и второй периоды делятся на два этапа, а третий характеризуется замедленным переходом веществ в экстракт. В первом периоде, заканчивающимся при концентрации 1,5 кг/м³, процесс протекает аналогично экстрагированию высушенной икры. Второй период (1,5-4,0 кг/м³) объясняется образованием пор за счёт вытеснения влаги из икры, что превращает её в губкообразную структуру. Замкнутые поры создают зоны труднодоступных веществ, но разрушение их перегородок за счёт локальной движущей силы усиливает массоперенос. После извлечения целевых компонентов из этих областей скорость падает. В третьем периоде (4,0-8,5 кг/м³) замедленное извлечение обусловлено уменьшением количества замкнутых пор, которые становятся труднодоступными для разрушения, однако локальная движущая сила, создаваемая разницей концентраций, позволяет извлекать остаточные вещества небольшими порциями, что и отображается на кинетической кривой.

3. Экстракция икорного рафината спиртом проходит в течение двух периодов. Первый (0–3,0 кг/м³) характеризуется двумя этапами: ростом скорости экстракции (0–1,5 кг/м³), ее последующим снижением (1,5–2,0 кг/м³) и дальнейшим ростом (2,0–3,0 кг/м³) за счет извлечения веществ сначала из свободных пор, а затем и из труднодоступных зон. Второй период (3,0–8,0 кг/м³) сопровождается монотонным снижением скорости экстракции из-за уменьшения движущей силы, связанного с исчерпанием компонентов в рафинате и увеличением их концентрации в экстрагенте.

Изучение эмпирических данных по скорости экстракции позволило заключить, что присутствие на кривых скорости характерных стадий массопереноса не входит в конфликт с известными положениями теории экстракции [23–26], поэтому полученные данные могут использоваться в инженерной практике пищевой промышленности.

Критерии авторства

А. Х.-Х. Нугманов руководил проектом, предложил методику проведения экспериментов. З. М. Арабова проводила экспериментальные исследования, подготовила рукопись. Д. М. Бородулин организовал производственные испытания, корректировал рукопись до подачи в редакцию. И. Ю. Алексанян проводил консультации в ходе исследования. О. И. Коннова проводила поиск литературных источников и патентный поиск по исследуемой проблеме. Все авторы несут ответственность за плагиат.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Contribution

A.Kh.-Kh. Nugmanov supervised the project and developed the methodology. Z.M. Arabova conducted the experiments and wrote the manuscript. D.M. Borodulin organized the production tests and proofread the manuscript. I.Yu. Aleksanyan provided consultations. O.I. Konnova reviewed scientific publications and patents. All authors are responsible for any potential plagiarism.

Conflict of interest

The authors declared no conflict of interests regarding the publication of this article.

Список литературы / References

1. Арабова З. М., Алексанян И. Ю., Нугманов А. Х.-Х., Бакин И. А., Коннова О. И. и др. Изучение химического состава и оценка энергетической ценности смеси ястыков и икры ряда пресноводных рыб. Новые технологии. 2023. Т. 19. № 4. С. 20–30. [Arabova ZM, Aleksanyan IYu, Nugmanov AH-H, Bakin IA, Konnova OI, *et al.* Studying the chemical composition and energy value of a mixture of roe films and caviar of a series of freshwater fish. New technologies. 2023;19(4):20–30. (In Russ.)] https://doi.org/10.47370/2072-0920-2023-19-4-20-30

2. Rana S, Singh A, Surasani VKR, Kapoor S, Desai A, *et al.* Fish processing waste: A novel source of non-conventional functional proteins. International Journal of Food Science & Technology. 2023;58(5):2637–2644. https://doi.org/10.1111/ ijfs.16104

3. Mohanty B, Mohanty U, Pattanaik SS, Panda A, Jena AK. Future prospects and trends for effective utilization of fish processing wastes in India. Innovative Farming. 2018;3(1):1–5.

4. Gorbatovskiy AA, Rakityanskaya IL, Kaledina MV. Minced products from undersized sea fish: New industrial technology. Foods and Raw Materials. 2021;9(1):87–94. https://doi.org/10.21603/2308-4057-2021-1-87-94

5. Лазарева О. И., Сытов А. М. Оценка биологической безопасности антарктического криля *Euphausia superba* (Dana, 1852) из вод Атлантического океана. Техника и технология пищевых производств. 2022. Т. 52. № 3. С. 449–457.

[Lazareva OI, Sytov AM. Biological safety assessment of antarctic krill *Euphausia superba* (Dana, 1852) from the Atlantic Ocean. Food Processing: Techniques and Technology. 2022;52(3):449–457. (In Russ.)] https://doi.org/10.21603/2074-9414-2022-3-2378

6. Углова Н. Ю., Мукатова М. Д. Ястыки частиковых видов рыб как потенциальное сырье для производства пищевых белковых продуктов. Труды ВНИРО. 2019. Т. 176. С. 72–80. [Uglova NYu, Mukatova MD. Caviar of pond species of fish as potential raw material for production of protein food products. Trudy VNIRO. 2019;176:72–80. (In Russ.)] https://doi.org/10.36038/2307-3497-2019-176-72-80

7. Afreen M, Ucak I. Fish processing wastes used as feed ingredient for animal feed and aquaculture feed. Journal of Survey in Fisheries Sciences. 2020;6(2):55–64. https://doi.org/10.18331/SFS2020.6.2.7

8. Mohanty B, Hauzoukim SS, Swain S. A review on fish processing wastes generation in India and its further utilization prospects into different value-added compounds. Indian Journal of Natural Sciences. 2020;10(60):24177–24182.

9. Молибога Е. А., Сухостав Е. В., Козлова О. А., Зинич А. В. Анализ рынка функционального питания: российский и международный аспект. Техника и технология пищевых производств. 2022. Т. 52. № 4. С. 775–786. [Moliboga EA, Sukhostav EV, Kozlova OA, Zinich AV. Functional food market analysis: Russian and international aspects. Food Processing: Techniques and Technology. 2022;52(4):775–786. (In Russ.)] https://doi.org/10.21603/2074-9414-2022-4-2405

10. Arabova ZM, Konnova OI, Aleksanyan IYu, Nugmanov AH-H, Arabov MSh, *et al.* Comparative characteristics of the nutritional value of big carp, catfish, carp and piece caviar. Modern Science and Innovations. 2023;1(41):65–71. https://doi.org/10.37493/2307-910X.2023.1.6

11. Halavach TM, Kurchenko VP, Tarun EI, Romanovich RV, Mushkevich NV, *et al.* Chitosan complexes with amino acids and whey peptides: Sensory and antioxidant properties. Foods and Raw Materials. 2024;12(1):13–21. https://doi.org/10.21603/2308-4057-2024-1-584

12. Покровский Б. И., Шабельский Д. Л., Кайко А. М., Шаповалов М. Е. Оптимальные оценки повышения глубины переработки рыбного сырья ресурсов пресноводных водоемов в целях развития внутреннего рынка рыбопродукции РФ. International Agricultural Journal. 2022. Т. 65. № 5. С. 223–262. [Pokrovskii BI, Shabel'skii DL, Kaiko AM, Shapovalov ME. Optimal estimates of increasing depth processing of fish raw materials freshwater resources for development purposes the domestic market of fish products of the Russian Federation. International Agricultural Journal. 2022;65(5):223–262. (In Russ.)] https://doi.org/10.55186/25876740_2022_6_5_14

13. Бородина А. В., Веляев Ю. О., Осокин А. Р. Комплексный методический подход в определении липидов моллюсков. Техника и технология пищевых производств. 2023. Т. 53. № 4. С. 662–671. [Borodina AV, Veliaev YuO, Osokin AR. Comprehensive methodological approach to determining lipids in clams. Food Processing: Techniques and Technology. 2023;53(4):662–671. (In Russ.)] http://doi.org/10.21603/2074-9414-2023-4-2464

14. Лисовая Е. В., Викторова Е. П., Свердличенко А. В., Жане М. Р. Влияние ультразвукового воздействия на эффективность процесса обезжиривания жидких лецитинов. Техника и технология пищевых производств. 2023. Т. 53. № 3. С. 445–454. [Lisovaya EV, Viktorova EP, Sverdlichenko AV, Zhane MR. Effect of ultrasonic exposure on the efficiency of de-oiling fluid lecithins. Food Processing: Techniques and Technology. 2023;53(3):445–454. (In Russ.)] http://doi.org/10.21603/2074-9414-2023-3-2447

15. Zakharenko AM, Kirichenko KYu, Vakhniuk IA, Golokhvast KS. Supercritical extraction technology of obtaining polyunsaturated acids from starfish (*Lysastrosoma anthosticta* Fisher, 1922). Food Processing: Techniques and Technology. 2021;51(4):753–758. https://doi.org/10.21603/2074-9414-2021-4-753-758

16. Дементьева Н. В., Богданов В. Д. Исследование пищевой ценности икры промысловых видов рыб. Актуальные проблемы освоения биологических ресурсов Мирового океана: материалы V Междунар. науч.-техн. конф. Владивосток, 2018. Ч. II. С. 28–33. [Dementeva NV, Bogdanov VD. The study of nutritional values of caviar fishing kind of fish. Urgent Problems of the World Ocean Biological Resources Development: Proceeding Intern. Sci. Conf. Vladivostok, 2018; Pt. II:28–33. (In Russ.)] https://elibrary.ru/YNEADB

17. Nebogina NA, Yudina NV. Effect of phase transitions in high-wax crude oil and emulsions on structural-and-rheological properties. Petroleum Chemistry. 2020;60(7):794–801. https://doi.org/10.1134/S0965544120070105

18. Loskutova YuV, Yudina NV. Destruction of a water-in-oil emulsion under combined action of a low-frequency acoustic field and a demulsifier. Petroleum Chemistry. 2022;62(5):506–514. https://doi.org/10.1134/S0965544122020220

19. Li Yu, Cheng J, Zhao D, Chen X, Sun G, *et al.* Inhibiting zinc dendrites and side reactions enabled by solvation structure regulation and facile de-solvation process. Energy Storage Materials. 2023;63:102997. https://doi.org/10.1016/j.ensm.2023.102997

20. Фоменко Е. В., Запорожец Е. Ю., Котельников А. В., Алексанян И. Ю., Нугманов А. Х.-Х. Статика и кинетика операции экстракции целевых компонентов из сухого эктокарпуса водно-спиртовой композицией. Вестник Астраханского государственного технического университета. Серия: Рыбное хозяйство. 2023. № 2. С. 118–126. [Fomenko EV, Zaporozhec EYu, Kotelnikov AV, Aleksanyan IYu, Nugmanov AH-H. Statics and kinetics of operation of extraction of target components from dry Ectocarpus with aqueous-alcoholic composition. Vestnik of Astrakhan State Technical University. Series: Fishing industry. 2023;(2):118–126. (In Russ.)] https://doi.org/10.24143/2073-5529-2023-2-118-126 21. Mostofa S, Jahan SA, Saha B, Sharmin N, Ahmed S. Kinetic and thermodynamic investigation on adsorption of lead onto apatite extracted from mixed fish bone. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management. 2022;18:100738. https://doi.org/10.1016/j.enmm.2022.100738

22. Khan MA, Moradipour M, Obeidullah Md, Quader A. Heat and mass transport analysis of the drying of freshwater fishes by a forced convective air-dryer. Journal of Food Process Engineering. 2021;44(1):e13574. https://doi.org/10.1111/jfpe.13574

23. Евсеева С. С. Разработка способа получения экстракта из тутовых плодов и совершенствование процесса его сушки: дис. ... канд. техн. наук: 05.18.12. Астрахань, 2022. 203 с. [Evseeva SS. A new mulberry extraction method and optimization of the drying process: Cand. Sci. Eng. Diss. Astrakhan, 2022. 203 р. (In Russ.)] https://elibrary.ru/KLPGYC

24. Андреева Е. В. Научное обоснование процессов комплексной сушильно-экстракционной обработки баклажанной кожуры: дис. ... канд. техн. наук: 05.18.12. Астрахань, 2022. 211 с. [Andreeva EV. Scientific substantiation of complex drying and extraction of eggplant peel: Cand. Sci. Eng. Diss. Astrakhan, 2022. 211 р. (In Russ.)] https://elibrary.ru/ICSSKA

25. Аксельруд Г. А., Лысянский В. М. Экстрагирование: Система твердое тело – жидкость. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1974. 254 с. [Akselrud GA., Lysyansky VM. Extraction: Solid-liquid system. Leningrad: Chemistry. Leningrad Branch, 1974. 254 р. (In Russ.)]

26. Welty J, Rorrer GL, Foster DG. Fundamentals of momentum, heat, and mass transfer. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2020. 784 p.