Известия ТИНРО

2014 **Том 179**

ТЕХНОЛОГИЯ ОБРАБОТКИ ГИДРОБИОНТОВ

УДК 664.95:668.317

В.В. Кращенко, Ю.В. Карпенко*

Дальневосточный государственный технический рыбохозяйственный университет, 690087, г. Владивосток, ул. Луговая, 52б

ВЛИЯНИЕ БИНАРНОГО СТРУКТУРООБРАЗОВАТЕЛЯ НА СВОЙСТВА РЫБНЫХ СТУДНЕЙ

Представлены результаты исследования влияния бинарных структурообразователей желатин–хитозан (кислото- и водорастворимый) на свойства рыбных студней из макруруса малоглазого. Формирование структуры рыбных студней при внесении бинарного структурообразователя желатин–хитозан идет за счет образования более прочного каркаса студня при меньшей концентрации желатина, при этом происходит повышение студнеобразующей способности, превосходящей способность исходных компонентов. При внесении даже минимального количества хитозана и далее с увеличением его доли в системе улучшаются функционально-технологические свойства и реологические показатели студней по сравнению с «классическими» желатиновыми гелями в той же концентрации. Внесение хитозана в систему позволяет снизить показатель активности воды, причем степень снижения этого показателя зависит как от вида хитозана, так и от его концентрации в системе. Образуемый в студнях полиэлектролитный комплекс обладает способностью связывать свободную воду, тем самым снижая показатель активности воды продукта по сравнению с классическим рыбным студнем. При сравнении значений активности воды образцов, содержащих кислото- и водорастворимый хитозан, предпочтение следует отдать образцам первого типа, так как кислорастворимый хитозан — водосвязывающий компонент, что позволяет наиболее эффективно влиять на снижение показателя активности воды. Для обоих типов образцов предпочтительна концентрация хитозана в системе 0,08 г/100 г. Образцы рыбных студней, содержащих хитозаны в данной концентрации, обладали и лучшими органолептическими свойствами.

Ключевые слова: активность воды, рыбный студень, хитозан, желатин, макрурус малоглазый.

Krashchenko V.V., Karpenko Yu.V. Effect of binary builder on properties of fish jellies // Izv. TINRO. — 2014. — Vol. 179. — P. 272–278.

Effect of binary gelatin-chitosan builder on properties of fish jellies is investigated. The model jellies were prepared of the pacific grenadier *Allbatrosia pectoralis* with the meat distinguished by high water content. Acid-soluble chitosan with molecular weight 588 kd (made by Biopolimery) and water-soluble chitosan with molecular weight 40 kd (made by Bioprogress) were used for the structure builder in combination with gelatin. After adding the binary builder into the fish jelly, the gelatin increases its strength and the chitosan enhances its functional-technological and rheological properties; organoleptic properties of the finished product are also good: it has pleasing fishy taste and aroma. Moreover, the adding of chitosan lowers water activity. Rate of the lowering depends both on type of chitosan and on its concentration. The acid-soluble chitosan lowers the index of water activity A_w by 4.5–15.7 %,

* *Кращенко Виктория Владимировна, кандидат технических наук, доцент, e-mail: victoriy_vl@mail.ru; Карпенко Юлия Валериевна, аспирант, e-mail: bozhuk@mail.ru.*

Krashchenko Victotia V., Ph.D., associate professor, e-mail: victoriy_vl@mail.ru; Karpenko Yulia V., post-graduate student, e-mail: bozhuk@mail.ru.

and the water-soluble chitosan — by 3.2–13.3 %. The maximal lowering of water activity is observed under the chitosan concentration (in solids) 0.08 g per100 g of jelly, for both types of chitosan. The jelly samples with this content of chitosan have the best organoleptic properties, too. The chitosan concentration increasing over 0.32 g/100 g causes an increase of the index A_w. The effect of water activity lowering is explained by forming of polyelectrolytic complex in the system jelly–chitosan–gelatin that fixes free water. The acid-soluble chitosan is more effective for water activity lowering than the water-soluble chitosan.

Key words: water activity, fish jelly, chitosan, gelatin, *Allbatrosia pectoralis*.

Введение

Вода — составная часть большинства пищевых продуктов, играет значительную роль в их технологии, обусловливая не только консистенцию и структуру продуктов, но и течение химических, биохимических и микробиологических реакций (Срок годности …, 2006).

Известна взаимосвязь между сохранностью пищевых продуктов и формами удержания воды в них (Ребиндер, 1958), поэтому одним из основных методов пролонгирования сроков хранения пищевых продуктов является снижение содержания воды путем концентрирования или дегидратации (Пищевая химия, 2001).

Известно, что наиболее объективной, информативной и обоснованной интегральной характеристикой состояния воды в пищевых продуктах, определяющей их свойства и хранимоспособность, считается показатель активности воды A_w (Пищевые продукты …, 1980). С понижением активности воды ухудшаются условия для развития микроорганизмов, которые перестают размножаться при A_w ниже барьерных пределов (Ляйснер, 1998).

Способами снижения активности воды в пищевых продуктах, в том числе и рыбных, является их замораживание, высушивание, внесение осмотически активных веществ, таких как поваренная соль и сахар, или водосвязывающих агентов, т.е. перевод свободной воды в связанную (Вода …, 1980; Пищевые продукты …, 1980; Water activity …, 1987; Люк, Ягер, 1998).

Учитывая важность и большую информативность показателя активности воды, он включен в систему стандартов ISO 9000, а также используется при анализе рисков по критическим контрольным точкам (ХАССП). В странах ЕС его определение наряду с показателями «влажность» и «концентрация ионов водорода» является обязательным при экспертизе целого ряда продуктов, а в США определение активности воды включено в инструкцию по контролю качества пищевых продуктов и лекарственных препаратов.

В РФ введен в действие ГОСТ ИСО 21807 «Микробиология пищевых продуктов и кормов для животных» (дата введения 01.07.2013 г.), устанавливающий основные принципы измерений при определении активности воды в пищевых продуктах и кормах для животных и требования к условиям проведения измерений.

В связи с переходом пищевых предприятий на систему ХАССП с 2015 г. показатель «активность воды» может применяться при прогнозировании микробного роста и определении микробиологической стабильности пищевых продуктов, обеспечивая важный, количественно определяемый критерий оценки их допустимого срока хранения.

Следовательно, определение качества продукта с использованием показателя «активность воды» важно не только для контролирующих органов, но и для каждого производителя пищевой продукции (Баранов, 2000).

Цель данных исследований состоит в установлении влияния состава бинарного структурообразователя желатин — хитозан на показатель активности воды в рыбных студнях и их органолептические свойства.

Материалы и методы

Модельные образцы студней готовили из рыбы, обладающей повышенным содержанием воды, — макруруса малоглазого, в технологии которого регулирование

значений A_w играет важную роль. Сырье размораживали, филетировали и подвергали двухступенчатому измельчению. В процессе куттерования вносили компоненты, предусмотренные рецептурой (табл. 1).

Таблица 1

Компонентный состав модельных образцов, %

Table 1

Component structure of model samples, %

Компонент	Образец										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Измельченная мышечная ткань макруруса малоглазого*	+	+	+	+	+	+	+	+	+	–	–
Желатин	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	–	2,0	2,0	2,0	–
КРХ**	0,04	0,08	0,32	–	–	–	–	–	–	–	–
ВРХ***	–	–	–	0,04	0,08	0,32	–	–	–	–	–
Поваренная соль	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	–	–	1,5	–	1,5
Дистиллированная вода	–	–	–	–	–	–	–	–	–	98,0	98,5

* Количество ткани в образце (рассчитывается как 100 минус сумма входящих в образец компонентов).

** Хитозан кислоторастворимый (ММ = 588 кДа), использован в виде 2 %-ного раствора хитозана в 1 %-ной уксусной кислоте.

*** Гидрохлорид хитозана низкомолекулярный водорастворимый (соль) (ММ = 40 кДа).

Образцы термически обрабатывали в течение 25–30 мин при температуре теплопередающей среды 75 °С до температуры в центре изделия 72 °С. Желирование охлажденного до комнатной температуры продукта осуществлялось в холодильной камере при температуре 4 ± 2 °С.

В качестве бинарного структурообразователя использовали ранее успешно апробированное сочетание желатина и хитозана (Люк, Ягер, 1998; Деркач и др., 2001; Кращенко, 2001; Карпенко, Кращенко, 2012а, б).

Свойства гелей желатина зависят от температуры и pH среды, ионной силы раствора и введения в систему модифицирующих агентов, изменяющих пространственное строение и свойства макромолекул (Измайлова и др., 2004).

В связи с известной зависимостью эффективности ряда функций хитозана от его молекулярной массы, концетрации и типа растворителя в настоящей работе использовали хитозан пищевой кислоторастворимый (КРХ) ММ = 588 кДа (производитель ООО «Биополимеры») и водорастворимый (ВРХ) ММ = 40 кДа (производитель ЗАО «Биопрогресс»). Нами приняты ранее выявленные границы концентраций этого полиаминосахарида в пределах от 0,04 до 0,32 г на 100 г продукта. Именно этот диапазон концентраций обусловливает требуемые свойства желированных продуктов, такие как температура плавления, прочность изделия, кроме того, в диапазоне исследуемых концентраций хитозанов в изделии не проявляется присущий хитозану «вяжущий» привкус (Максимова, Сафронова, 2010).

Формирование структуры рыбных студней при внесении бинарного структурообразователя желатин — хитозан идет за счет образования более прочного каркаса студня при меньшей концентрации желатина, при этом происходит повышение студнеобразующей способности, превосходящей способность исходных компонентов. Уже при внесении минимального количества хитозана, и далее с увеличением его доли в системе, улучшаются функционально-технологические свойства и реологические показатели студней по сравнению с «классическими» желатиновыми гелями в той же концентрации (Карпенко, Кращенко, 2012б).

Поваренная соль, как органолептическая и физиологическая составляющая пищи, включена в состав образцов и как осмотически активное вещество, влияющее на значение A_w (Люк, Ягер, 1998). Концентрация ее в образцах составляет 1,5 %, что близко к оптимальной для продуктов данного типа.

Измерения A_w проводили на гигрометре Rotronic модификации HygroPalm HP23-A_w-A (Швейцария).

Метод измерения активности воды заключался в помещении образца анализируемого продукта в герметизированную измерительную камеру. Значение температуры отображалось на табло по завершении измерений и представляло среднюю величину в период замера.

Перед проведением исследований по определению активности воды все образцы отепляли до температуры 23,5 ± 1,5 °С (в соответствии с требованием эксплуатации прибора необходимо довести температуру образцов до температуры окружающей среды). Свыше этого предела температуры «отепление» не производили, так как наблюдалось постепенное таяние студней и, как следствие, «разжижение» их структуры.

Сенсорные свойства образцов студней оценивали органолептическим методом при температуре продукта 4–6 °С (Сафронова, 1998).

Результаты и их обсуждение

Характеристика сенсорных свойств модельных образцов рыбных студней различного состава показана в табл. 2.

Таблица 2

Сенсорные свойства модельных образцов рыбных студней

Table 2

Sensory properties of model samples for fish jelly

Номер образца	Сенсорная характеристика
1	Студень прочный, упругий, сохраняющий форму; с рыбным вкусом и ароматом, без вяжущего привкуса
2	То же
3	Студень с более низкой прочностью в сравнении с образцами 1 и 2, что подтверждают реологические исследования (напряжение при деформации), сохраняющий форму; структура более рыхлая (воздушная), по типу суфле; с рыбным вкусом и ароматом, без вяжущего привкуса
4	Студень прочный, упругий, сохраняющий форму; с рыбным вкусом и ароматом, без вяжущего привкуса
5	То же
6	Студень с более низкой прочностью, что подтверждают реологические исследования (напряжение при деформации), сохраняющий форму; структура более рыхлая (воздушная), по типу суфле; с рыбным вкусом и ароматом, без вяжущего привкуса

Органолептическая оценка показала, что использование хитозана в составе бинарного структурообразователя способствует образованию плотного упругого геля, образцы 3 и 6, содержащие КРХ и ВРХ в количестве 0,32 г/100 г, приобретают «воздушную» консистенцию, что для студня менее приемлемо. Все образцы обладали приятными рыбным вкусом и ароматом.

Учитывая известное влияние температуры материала на определяемую величину его A_w, нами исследовался характер указанной взаимосвязи для экспериментальных образцов рыбных студней.

Результаты наших исследований (рис. 1) подтверждают положение о влиянии температуры исследуемого материала на величину определяемой активности воды. Причем с увеличением температуры происходит повышение A_w, имеющее индивидуальное количественное значение для каждого состава образца.

Как видно на рис. 1, активность воды имеет линейную зависимость от температуры образца. Для удобства просмотра построена линия тренда, характеризующая основную тенденцию изменения (рост) температурного ряда. Рассчитана аппроксимация функции методом наименьших квадратов для каждого ряда данных.

Результаты измерения активности воды в образцах, содержащих бинарный структурообразователь, при различных концентрациях хитозанов в нем, представлены на рис. 2. В качестве контроля использован образец 9 с «нулевым» содержанием хитозана.

Как видно на рис. 2, внесение хитозана в систему позволяет снизить показатель активности воды, причем степень снижения этого показателя зависит как от вида хито-

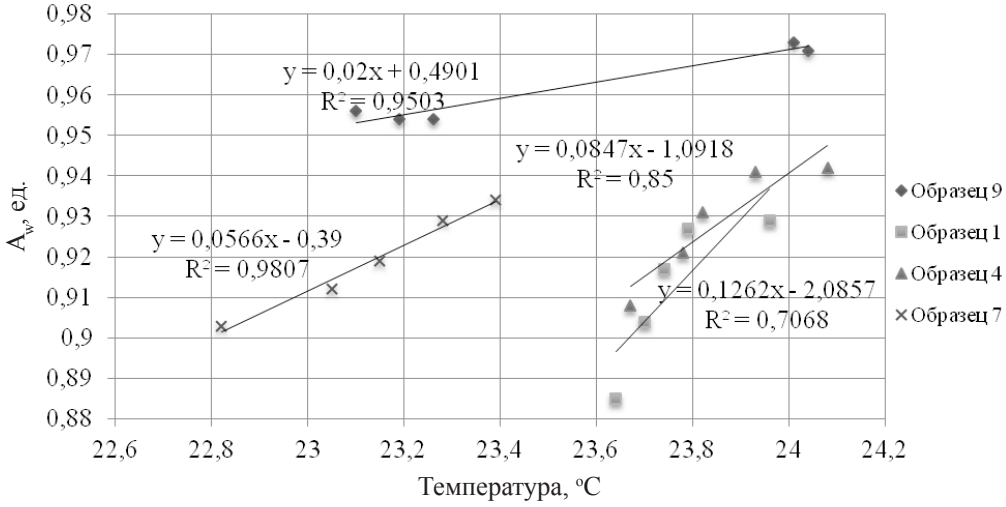

Рис. 1. Влияние температуры на активность воды в образцах различного состава
Fig. 1. Temperature influence on water activity in samples of different composition

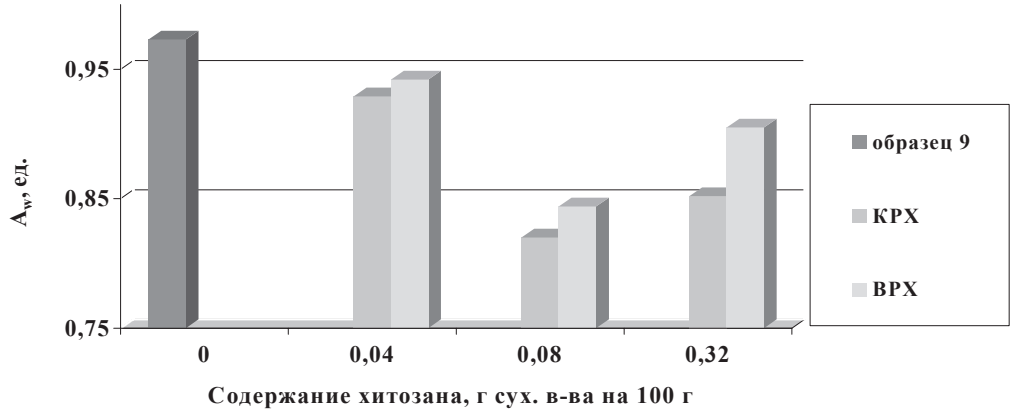

Рис. 2. Влияние концентрации и вида хитозана на активность воды в образцах при температуре 23,0 ± 1,5 °С
Fig. 2. Water activity in samples in dependence on type and concentration of chitosan, under the temperature 23.0 ± 1.5 °С

зана, так и от его концентрации в системе. Наиболее эффективно снижение показателя активности воды наблюдается в образцах, содержащих КРХ.

КРХ, в зависимости от концентрации в системе, снижает показатель A_w на 4,5–15,7 %, а ВРХ на 3,2–13,3 %. Это объясняется поведением хитозана в образцах как водосвязывающего компонента, внесение которого изменяет соотношение свободной и связанной воды и общее термодинамическое состояние пищевой системы. Кроме того, это явление может быть объяснено за счет образования полиэлектролитного комплекса вследствие образования ковалентной амидной связи между аминогруппами хитозана и карбоксильными группами остатков глутаминовой и аспарагиновой кислот, входящих в состав желатина, при повышении температуры (в нашем случае с нагревом, когда системы подвергнуты термической обработке).

В результате образования полиэлектролитного комплекса основная часть жидкости механически включена в каркас студня, она входит в ячейки структуры и теряет свою подвижность.

Концентрация хитозанов, внесенных в модельную систему, влияет на изменение показателя A_w: максимальное снижение для обоих видов хитозана наблюдается при его содержании (в сухом веществе) 0,08 г/100 г. При увеличении его в системе до 0,32 г наблюдается рост показателя A_w.

Для исключения воздействия водосвязывающих агентов на показатель активности воды провели аналогичные исследования с образцами № 7, 8, 9, 10 (см. табл. 1) при тех же условиях (табл. 3).

Таблица 3

Активность воды в экспериментальных образцах без бинарного структурообразователя

Table 3

Water activity in samples without adding of binary builder

Номер образца	Измерение 1		Измерение 2		Измерение 3		Измерение 4		Измерение 5	
	t, °C	A_w	t, °C	A_w	t, °C	A_w	t, °C	A_w	t, °C	A_w
7	22,82	0,903	23,05	0,912	23,15	0,919	23,28	0,929	23,39	0,934
8	23,49	0,959	23,50	0,955	23,55	0,961	23,59	0,966	23,65	0,966
9	23,10	0,956	23,19	0,954	23,26	0,954	24,01	0,973	24,04	0,971
10	22,52	0,950	22,64	0,953	22,73	0,953	23,88	0,970	23,92	0,970

Как свидетельствуют экспериментальные данные, изменение показателя A_w в образце 7 (или его низкий уровень в мышечной ткани макруруса) можно объяснить наличием достаточно высокого содержания NaCl, в наших ранее проведенных исследованиях (Карпенко, Кращенко, 2012а, б) это количество варьирует от 0,8 до 1,1 % и создает определенное осмотическое давление, которое и снижает этот показатель.

При внесении желатина в измельченный фарш (образец 8), несмотря на общее увеличение сухих веществ в системе, показатель A_w несколько растет (рост составил 0,032 ед.), что может быть связано с изменением pH системы. В литературе (Фатьянов и др., 2013) есть сведения о том, что снижение pH даже при наличии поваренной соли ведет к росту показателя A_w. Поскольку желатин отрицательно заряжен за счет карбоксильных групп остатков глутаминовой и аспарагиновой кислот, возможно, он и влияет на общее снижение pH и, как следствие, — на некоторое повышение значений показателя A_w.

При внесении поваренной соли в систему макрурус : желатин (образец 9) показатель A_w увеличивается по сравнению с образцом 8 на 0,007 ед., а рост этого показателя по отношению к образцу 7 составил 0,039 ед., видимо, за счет изменения формы и энергии связи воды в системе при приближении pH к изоэлектрической точке белков.

Каждый из вносимых компонентов — поваренная соль, желатин, хитозан — оказывает влияние на показатель активности воды.

Значение активности воды снижается в ряду макрурус : желатин : соль (образец 9) → раствор желатина (образец 10) → макрурус : желатин (образец 8) → водный раствор поваренной соли (образец 11) → макрурус (образец 7) → макрурус : желатин : соль : ВРХ (образец 5) → макрурус : желатин : соль : КРХ (образец 2).

На рис. 3 схематично представлено снижение значения активности воды в модельных образцах.

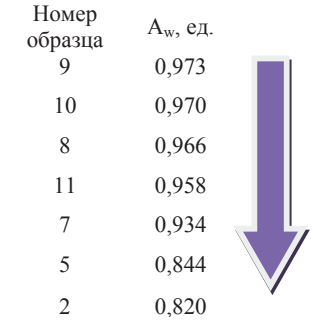

Рис. 3. Значения активности воды в модельных образцах
Fig. 3. Water activity in model samples

Выводы

Таким образом, проведенные исследования позволили сделать вывод, что состав бинарного структурообразователя желатин–хитозан влияет на показатель активности воды рыбных студней. Образуемый в студнях ПЭК обладает способностью связывать

свободную воду, тем самым снижая показатель активности воды продукта по сравнению с классическим рыбным студнем.

При сравнении значений активности воды образцов, содержащих КРХ и ВРХ, предпочтение следует отдать образцам, содержащим КРХ как водосвязывающий компонент, позволяющий наиболее эффективно влиять на снижение показателя активности воды. Для КРХ и ВРХ предпочтительна концентрация в системе 0,08 г/100 г. Образцы рыбных студней, содержащих хитозаны в данной концентрации, обладали и лучшими органолептическими свойствами.

Список литературы

Баранов Б.А. Теоретические и прикладные аспекты показателя «активность воды» в технологии пищевых продуктов : дис. … д-ра техн. наук. — СПб., 2000. — 247 с.

Вода в пищевых продуктах : монография / под ред. Р.Б. Дакуорта. — М. : Пищ. пром-сть, 1980. — 376 с.

Деркач С.П., Воронько Н.Г., Петров Б.Ф. Использование хитозана в технологии капсулирования продуктов на основе рыбных жиров // Хранение и переработка сельхозсырья. — 2001. — № 8. — С. 52–55.

Измайлова В.Н., Деркач С.Р., Сакварелидзе М.А. и др. Гелеобразование в желатине и многокомпонентных системах на его основе // Высокомолекулярные соединения. Серия С. — 2004. — Т. 46. — С. 2216–2240.

Карпенко Ю.В., Кращенко В.В. Использование бинарного структурообразователя в технологии рыбных студней // Актуальные проблемы освоения биологических ресурсов Мирового океана : мат-лы 2-й междунар. науч.-техн. конф. — Владивосток : Дальрыбвтуз, 2012а. — Ч. 2. — С. 51–53.

Карпенко Ю.В., Кращенко В.В. Исследование реологических показателей рыбных студней с использованием бинарного структурообразователя // Науч. тр. Дальрыбвтуза. — Владивосток : Дальрыбвтуз, 2012б. — Т. 27. — С. 116–120.

Кращенко В.В. Гелеобразные заливки для пресервов из гидробионтов, содержащих хитозан // Новые достижения в исследовании хитина и хитозана : мат-лы 6-й междунар. конф. — М. : ВНИРО, 2001. — С. 201–204.

Люк Э., Ягер М. Консерванты в пищевой промышленности : монография. — СПб. : ГИОРД, 1998. — 256 с.

Ляйснер Л. Значение барьерной технологии для сохранения качества пищевых продуктов // Мясная индустрия. — 1998. — № 2. — С. 23–25.

Максимова С.Н., Сафронова Т.М. Хитозан в технологии рыбных продуктов: характеристики, функции, эффективность : монография. — Владивосток : Дальрыбвтуз, 2010. — 256 с.

Пищевая химия : монография / А.П. Нечаев, С.Е. Траубенберг, А.А. Кочеткова и др. — СПб. : ГИОРД, 2001. — 632 с.

Пищевые продукты с промежуточной влажностью : монография / под ред. Р. Дэвиса, Г. Берча, К. Паркера. — М. : Пищ. пром-сть, 1980. — 208 с.

Ребиндер П.А. О формах связи воды с материалами в процессе сушки // Тез. докл. Всесоюз. совещ. по интенсивности процессов и улучшению качества материалов при сушке в основных отраслях промышленности и сельского хозяйства. — М. : Профиздат, 1958. — С.14.

Сафронова Т.М. Справочник дегустатора рыбы и рыбной продукции. — М. : ВНИРО, 1998. — 244 с.

Срок годности пищевых продуктов: расчет и испытание : монография / под ред. Р. Стеле. — СПб. : Профессия, 2006. — 408 с.

Фатьянов Е.В., Сидоров С.А., Рыпалов А.В., Евтеев А.В. Активность воды модельных мясных фаршевых систем // Научное обозрение. — 2013. — № 3. — С. 91–96.

Water activity: theory and applications to food : Proc. of the 10 th basic symp. held in Dallas, Tex. / ed. by L.B. Rockland, L.R. Beuchat. — N.Y. : New York Dekker, 1987. — 243 p.

Поступила в редакцию 21.08.14 г.