

УДК 664.951.1:577.114

**С.Н. Максимова, С.Ю. Пономаренко, Е.В. Суровцева,
Е.В. Федосеева, Д.В. Полещук***

Дальневосточный государственный технический
рыбохозяйственный университет,
690950, г. Владивосток, ул. Луговая, 52б

ПЕРСПЕКТИВЫ ОХЛАЖДЕНИЯ ГИДРОБИОНТОВ ЛЬДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХИТОЗАНА И ЕГО ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Проект создания рыбоперерабатывающего кластера на Дальнем Востоке — важная стратегическая задача рыбной отрасли РФ. Осуществление этого проекта послужит стимулом к развитию береговой рыбопереработки, в том числе перспективного ее направления — охлаждения водных биологических ресурсов, позволяющего максимально сохранить их нативные свойства. В результате научных исследований предложена перспективная охлаждающая среда — лед, полученный из растворов полисахаридов природного происхождения. Обосновано использование природного биополимера хитозана и экспериментально установлена рациональная концентрация его раствора для получения хитозанового льда. Исследованы органолептические, физические и микробиологические показатели льда, полученного из растворов полиэлектrolитных комплексов хитозана и его сополимеров, используемого в технологии охлаждения гидробионтов. Показано преимущество льда, основой которого служил раствор хитозана и альгината натрия. Проведены органолептические исследования растворов полиэлектrolитных комплексов, которые позволили сделать вывод о преимуществе раствора полиэлектrolитного комплекса хитозана с альгинатом натрия для получения льда. Полученный хитозан-альгинатный лед обладает более плотной, однородной консистенцией в диапазоне температур от минус 5 до плюс 5 °С (температура окружающей среды). Антисептическая активность хитозан-альгинатного льда в 2,3 раза превышает данный показатель у контрольного образца (водного льда) и в 1,8 раза — у хитозанового льда. Полученные результаты позволяют сделать вывод о высоких технологических свойствах льда на основе полиэлектrolитного комплекса хитозана с альгинатом натрия и о перспективах его использования в технологии охлаждения морепродуктов.

Ключевые слова: водные биологические ресурсы, охлаждение, хитозан, альгинат, полиэлектrolитный комплекс.

* Максимова Светлана Николаевна, доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой, e-mail: maxsvet28@mail.ru; Пономаренко Светлана Юрьевна, магистрант, e-mail: svetulie555@mail.ru; Суровцева Елена Викторовна, кандидат технических наук, доцент, e-mail: silux@mail.ru; Федосеева Елена Владимировна, кандидат технических наук, доцент, e-mail: elena-692008@mail.ru; Полещук Денис Владимирович, кандидат технических наук, доцент, e-mail: tym1988@mail.ru.

Maksimova Svetlana N., D.Sc., senior lecturer, head of department, e-mail: maxsvet28@mail.ru; Ponomarenko Svetlana Yu., student, e-mail: svetulie555@mail.ru; Surovtseva Elena V., Ph.D., senior lecturer, e-mail: silux@mail.ru; Fedoseeva Elena V., Ph.D., senior lecturer, e-mail: elena-692008@mail.ru; Poleshchuk Denis V., Ph.D., senior lecturer, e-mail: tym1988@mail.ru.

Maksimova S.N., Ponomarenko S.Yu., Surovtseva E.V., Fedoseeva E.V., Poleshchuk D.V. Prospects for cooling of marine organisms with the ice using chitosan and its polyelectrolyte complexes // *Izv. TINRO*. — 2016. — Vol. 186. — P. 231–237.

A new cooling medium for storage of fish and seafood is proposed — frozen water solution of polysaccharides of natural origin, as the natural biopolymer chitosan. Rational concentration of its solution for producing the chitosan ice is determined experimentally. Organoleptic, physical, and microbiological parameters of the ice prepared from solution of polyelectrolyte complexes of chitosan and its co-polymers are examined. Better results for cooling of marine raw materials are shown for the solution of polyelectrolyte complexes based on chitosan with sodium alginate and carboxymethyl cellulose. The chitosan-alginate ice is distinguished by higher density and homogeneous consistency within the temperature range from -5 to $+5$ °C. Antiseptic microbiological activity of the chitosan-alginate ice is in 2.3 times higher as compared with the water ice and in 1.8 times higher than for the chitosan ice. High technological properties of the ice of polyelectrolyte complexes of chitosan with sodium alginate provide good prospects for its using in technology of cooling in fishery industry.

Key words: water biological recourses, cooling, chitosan, sodium alginate, polyelectrolyte complex.

Введение

Создание на Дальнем Востоке рыбоперерабатывающего кластера преследует несколько целей, главная из которых — максимально возможное увеличение добавленной стоимости при добыче рыбы и морепродуктов, а также производство и реализация продукции рыбной отрасли, при которой большая ее часть должна оставаться в России. При этом планируется развитие отечественной переработки гидробионтов, уменьшение сырьевого сегмента в экспорте с увеличением продукции глубокой переработки и увеличение поставок сырья на российский берег (Абдулла-Заде, Каледин, 2012; Перечень ..., 2015*).

Перед рыбной промышленностью ставятся задачи по максимальной сохранности гидробионтов от момента вылова до поступления на рыбоперерабатывающие предприятия. При этом продукция должна не только соответствовать требованиям безопасности, но и отличаться высоким качеством, обладать привлекательным товарным видом. В связи с этим большое значение будет иметь охлажденная продукция, позволяющая максимально сохранить исходные свойства гидробионтов.

В настоящее время в России и за рубежом ведутся разработки новых технологических приемов, позволяющих продлить сроки хранения охлажденных гидробионтов путем добавления жидкого азота (наряду с применением хлорного и биомицинового льда), упаковки охлажденного продукта в полиэтиленовые газонепроницаемые пакеты с добавлением в них газообразного азота, углекислоты или инертных газов, использования предварительного подмораживания и модифицированной газовой среды (N_2 , CO_2), ультрафиолетового и ионизирующего излучений, ультразвука (Калитин, Рукавишников, 2010).

Указанные способы повышения стойкости в процессе охлаждения гидробионтов имеют ряд технологических, технических или экономических ограничений. В связи с этим поиск альтернативных способов охлаждения, в том числе применение добавок при получении льда, используемого для охлаждения гидробионтов, становится актуальной задачей.

В данной работе в качестве таких добавок использовали полисахариды: хитозан, альгинат натрия и карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ).

Хитозан — природный биополимер, который, помимо того что является физиологически активным веществом, известен своими функционально-технологическими свойствами: структурообразующими и барьерными (антимикробными, антиокислительными) (Максимова, Сафронова, 2010).

* Перечень поручений Президента РФ по итогам заседания президиума Государственного совета РФ. 19 октября 2015. М., 2015. 11 с.

Полезные свойства этого катионного полисахарида сохраняются и преумножаются при комплексообразовании с природными анионными полимерами. Хитозан способен образовывать полиэлектролитные комплексы (ПЭК) с сополимерами, которые обладают высоким потенциалом для решения практических задач (Измурдов, 2013).

Сополимеры хитозана должны обладать достаточно высокой плотностью отрицательного заряда, быть нетоксичными, биосовместимыми и биodeградируемыми. Указанным характеристикам отвечают природные анионные полимеры, такие как альгинат натрия, производные целлюлозы (например КМЦ), причем обе добавки имеют выраженную медицинскую направленность наряду с хитозаном.

Ранее проведенные исследования функционально-технологических свойств пищевых сред и продуктов из гидробионтов, содержащих ПЭК на основе хитозана, свидетельствуют о преимуществе подобных систем (Ким и др., 2014).

Цель работы — оценка технологических свойств (органолептических, физических показателей и антимикробного действия) льда, полученного из растворов хитозана и полиэлектролитов с его участием, для использования в технологии охлаждения гидробионтов.

Материалы и методы

Исследования осуществлялись в лабораториях Института пищевых производств Дальрыбвтуза.

Объектами охлаждения служили морская малоротая корюшка-сырец *Hypomesus japonicus* в стадии разрешения посмертного окоченения и трепанг живой *Apostichopus japonicus*, выращенный на морском огороде Дальрыбвтуза.

Среды для охлаждения готовили, используя водорастворимый хитозан с молекулярной массой 55 кДа, альгинат натрия и КМЦ.

Органолептическую оценку проводили по нормативам (ГОСТ 7631-2008), в соответствии с терминологией описания признаков, получившей наибольшее распространение в практике, и по результатам дегустационных совещаний.

Микробиологические методы исследования (отбор средних проб, посева, инкубацию и подсчет колоний) выполняли согласно нормативам (ГОСТ 10444.15), определяя КМАФАнМ.

Результаты и их обсуждение

На первом этапе при получении льда для охлаждения морских объектов исследовали органолептические и физические свойства растворов хитозана разной концентрации, а также растворов его ПЭК с альгинатом натрия и КМЦ.

Ранее полученные результаты (Сафронова и др., 2009) показали, что в наибольшей степени антимикробными свойствами обладают водорастворимый низкомолекулярный хитозан с молекулярной массой 55 кДа и высокомолекулярный — с молекулярной массой 588 кДа. При проведении данной экспериментальной работы использовался низкомолекулярный хитозан, который более технологичен, так как хорошо растворяется в воде, а также характеризуется отсутствием привкуса уксусной кислоты и вяжущего вкуса.

Для выбора рациональной концентрации проводили сравнительный органолептический анализ растворов хитозана следующей концентрации: 1,5; 3,0; 4,5 %.

Результаты по исследованию органолептической характеристики растворов хитозана приведены в табл. 1.

Сравнительная органолептическая оценка растворов хитозана разной концентрации позволила сделать вывод о возможном применении раствора с концентрацией хитозана 3,0 %. В дальнейших исследованиях для получения растворов ПЭК применяли указанную концентрацию.

Соотношение сополимеров хитозана с альгинатом натрия и КМЦ в растворах ПЭК 1 : 1 было принято на основании результатов ранее проведенных исследований (Максимова, Сафронова, 2010).

Органолептическая характеристика растворов хитозана

Table 1

Organoleptic characteristic of chitosan solutions

Показатель	Контроль (водный раствор)	Растворы хитозана разной концентрации, %		
		1,5	3,0	4,5
Цвет	Бесцветный	Едва уловимый желтый оттенок	Светло-желтый	Темно-желтый
Вязкость	Невязкий	Едва вязкий	Умеренно вязкий	Сильно вязкий
Запах (наличие специфического запаха хитозана)	Отсутствует	Едва уловимый	Умеренно выраженный	Ярко выраженный
Вкус (наличие вяжущего вкуса хитозана)	Отсутствует	Едва вяжущий	Слабовяжущий	Сильно вяжущий

Установлено, что при увеличении доли хитозана происходит снижение органолептических свойств растворов ПЭК (потемнение цвета и ярко выраженного вяжущего вкуса), а увеличение доли сополимеров приводит к ухудшению структурно-механических свойств и затруднению приготовления растворов.

При получении экспериментальных образцов льда, содержащего ПЭК, использовали несколько вариантов внесения добавок:

- добавление сухого хитозана в раствор сополимера (альгинат натрия или КМЦ);
- добавление в сухом виде альгината натрия или КМЦ в раствор хитозана;
- смешивание растворов сополимеров.

Экспериментальным путем было установлено, что рациональным способом получения ПЭК хитозана с альгинатом натрия будет добавление в раствор хитозана альгината натрия в виде сухого порошка в расчетном количестве.

Приготовление растворов ПЭК хитозана с КМЦ целесообразно осуществлять путем смешивания растворов сополимеров соответствующей концентрации, поскольку добавление КМЦ в сухом виде приводило к образованию нерастворимых комков.

В табл. 2 представлены результаты органолептической оценки растворов ПЭК на основе хитозана с альгинатом натрия и КМЦ.

Таблица 2

Органолептическая характеристика растворов ПЭК

Table 2

Organoleptic characteristic of polyelectrolyte complexes solutions

Состав раствора	Внешний вид	Цвет	Запах	Вкус	Вязкость
ПЭК хитозана с альгинатом натрия	Масса однородная	Светло-бежевый	Слабовыраженный запах хитозана	Едва вяжущий вкус хитозана	Сильно вязкий
ПЭК хитозана с КМЦ	Масса неоднородная, на поверхности видимые отслоившиеся комочки КМЦ	Светло-желтый	Выраженный специфический запах хитозана	Вяжущий вкус хитозана	Сильно вязкий

Следует отметить, что в растворах ПЭК с КМЦ установлен слабовыраженный вкус и запах хитозана.

ПЭК с альгинатом натрия характеризуется отсутствием данных признаков, что можно объяснить его способностью декорировать вяжущий вкус хитозана (Максимова, Сафронова, 2010).

Поскольку высокомолекулярные соединения в разном фазовом состоянии могут по-разному проявлять свои технологические свойства, посчитали целесообразным исследовать органолептические и барьерные свойства льда, полученного из растворов ПЭК хитозана с сополимерами.

Из растворов хитозана и ПЭК готовили лед путем наполнения льдоформ с последующим замораживанием при температуре минус 5 ± 2 °С, так как при более низкой температуре начинается процесс льдообразования в поверхностных тканях охлаждаемого сырья.

Для выбора рационального состава льда исследовали его органолептические показатели и физические свойства: температуру и продолжительность кристаллообразования, температуру и продолжительность плавления.

Органолептическая характеристика полученных образцов льда представлена в табл. 3.

Органолептическая характеристика образцов льда

Таблица 3

Organoleptic characteristic of the ice samples

Table 3

Показатель	Состав льда			
	Вода (контроль)	Хитозан	ПЭК с альгинатом натрия	ПЭК с КМЦ
Внешний вид	Масса однородная, твердая	Масса однородная, твердая	Масса однородная, твердая	Масса неоднородная, с включенными желейными комочками КМЦ
Цвет	Бесцветный	Желтый	Светло-бежевый	Светло-желтый
Запах	Отсутствует	Умеренно выраженный запах хитозана	Отсутствует	Умеренно выраженный запах хитозана
Прозрачность	Прозрачный	Прозрачный	Непрозрачный	Мутный

Кривые замораживания и размораживания льда, приготовленного на основе хитозана и его ПЭК, представлены на рис. 1 и 2.

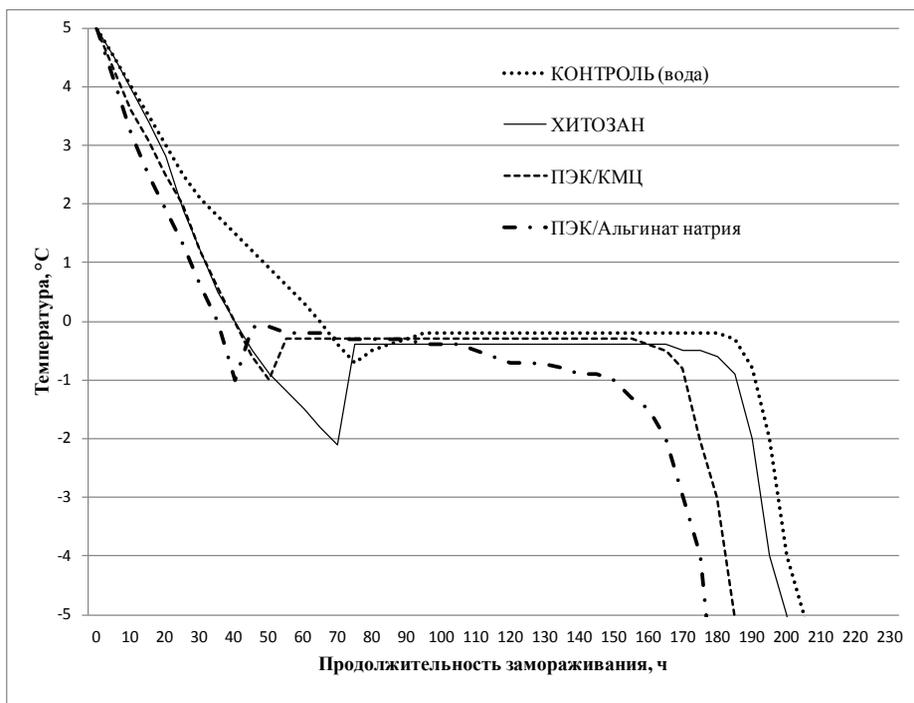


Рис. 1. График замораживания растворов хитозана и ПЭК

Fig. 1. Freezing of the chitosan and polyelectrolyte complexes solutions

Как видно на рис. 1, начало кристаллообразования у растворов ПЭК разное. ПЭК с альгинатом натрия достигает точки кристаллообразования в течение 20 мин, а ПЭК с КМЦ — за 35 мин.

Как видно на рис. 1, 2, раствор, изготовленный из ПЭК хитозана с альгинатом натрия, имеет ряд преимуществ по сравнению с другими растворами. Он характеризуется более коротким периодом замораживания и продолжительным периодом размораживания. Данный факт имеет большое практическое значение в технологии охлаждения гидробионтов льдом.

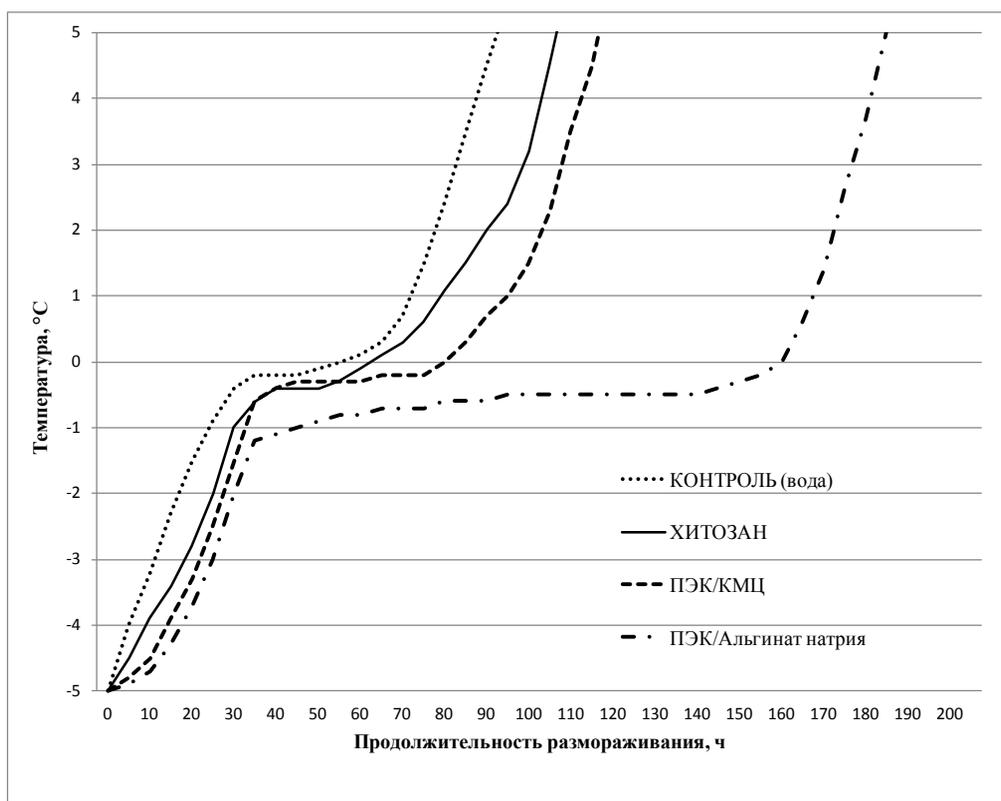


Рис. 2. График размораживания растворов хитозана и ПЭК
 Fig. 2. Defreezing of the chitosan and polyelectrolyte complexes solutions

По совокупности экспериментальных данных, характеризующих органолептические и физические свойства растворов хитозана и его ПЭК с сополимерами, а также льда, полученного на их основе, для охлаждения гидробионтов выбран хитозановый лед (концентрация биополимера 3,0 %) и хитозан-альгинатный лед (изготовленный из раствора ПЭК хитозана с альгинатом натрия в соотношении 1 : 1).

Для установления сроков хранения охлажденных экспериментальным льдом гидробионтов проводили микробиологические исследования.

Антимикробные свойства льда, содержащего хитозан и альгинат натрия, оценивали в сравнении с водным льдом на следующих объектах: корюшке и трепанге (табл. 4).

Таблица 4
 Изменение КМАФАнМ при хранении охлажденных водных биологических ресурсов, КОЕ/г
 Table 4

Antimicrobial properties of chitosan ice, CFU/g

Сырье для получения льда	Продолжительность хранения, сут											
	Сырье	2	5	8	10	12	14	16	20	24	26	28
Вода (контроль)	Рыба $1,6 \cdot 10^2$	$7,1 \cdot 10^3$	$4,1 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^5$	–	–	–	–	–	–	–	–
Хитозан		$7,0 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^3$	$3,9 \cdot 10^3$	$4,1 \cdot 10^3$	$8,3 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^5$	–	–	–	–	–
Альгинат натрия		$6,9 \cdot 10^3$	$3,8 \cdot 10^4$	$2,2 \cdot 10^5$	–	–	–	–	–	–	–	–
ПЭК		$5,5 \cdot 10^2$	$8,9 \cdot 10^2$	$1,2 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^3$	$5,8 \cdot 10^4$	$7,8 \cdot 10^4$	$9,8 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^4$	$2,7 \cdot 10^4$	$9,9 \cdot 10^4$	–
Вода (контроль)	Трепанг $1,0 \cdot 10^2$	Ед.	Ед.	Ед.	$1,1 \cdot 10^2$	$2,3 \cdot 10^2$	$3,2 \cdot 10^2$	$8,9 \cdot 10^3$	$7,8 \cdot 10^4$	$2,6 \cdot 10^5$	–	–
Хитозан		«	«	«	Ед.	$2,5 \cdot 10^2$	$1,9 \cdot 10^3$	$8,8 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^5$	–	–	–
Альгинат натрия		«	«	«	$1,3 \cdot 10^2$	$7,5 \cdot 10^2$	$3,2 \cdot 10^3$	$4,3 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^5$	–	–	–
ПЭК		«	«	«	Ед.	$1,5 \cdot 10^2$	$9,2 \cdot 10^2$	$5,3 \cdot 10^3$	$6,3 \cdot 10^4$	$7,0 \cdot 10^4$	$7,8 \cdot 10^4$	$1,0 \cdot 10^5$

Можно сделать вывод, что на антимикробные свойства хитозан-альгинатного льда влияет не вид сырья, а начальная степень его обсеменения.

При охлаждении рыбы и трепанга с использованием хитозан-альгинатного льда (размеры кусочков льда — 2 x 2 см, количество льда — 75 % от массы рыбы, температура окружающей среды 3 ± 2 °С) сроки хранения их увеличиваются и составляют 26 и 28 сут, т.е. в 1,8 и 2,3 раза больше по сравнению с хитозановым и водным льдом. Поскольку нормативные значения КМАФАнМ для охлажденных гидробионтов соответствуют $1 \cdot 10^5$ КОЕ/г, то рекомендуемые сроки хранения охлажденной рыбы — 25 сут, трепанга — 27 сут. При этом хитозан-альгинатный лед обладает преимуществом по сравнению с хитозановым и водным льдом как по физическим характеристикам (продолжительности таяния льда), так и по барьерным свойствам.

Выводы

Оценка органолептических, физических и микробиологических показателей льда, полученного из растворов полиэлектролитных комплексов хитозана и его сополимеров — альгината натрия и карбоксиметилцеллюлозы, позволила сделать вывод о преимуществе использования хитозан-альгинатного льда в технологии охлаждения гидробионтов.

Полученный лед обладает плотной, однородной структурой, сохраняющейся в интервале температур от минус 5 до плюс 5 °С, а также более высокой микробиологической активностью, чем хитозановый и водный лед. Использование данного льда предполагает увеличение сроков хранения охлажденных гидробионтов в среднем в 2 раза.

Анализ полученных результатов свидетельствует о перспективности использования растворов полиэлектролитного комплекса хитозана и альгината натрия в качестве охлаждающей среды в технологии гидробионтов.

Список литературы

Абдулла-Заде Э.Г., Каледин А.П. Эколого-экономические проблемы управления рыбным хозяйством // Экономика сельскохозяйственных и перерабатывающих предприятий. — 2012. — № 2. — С. 27–31.

Изумрудов В.А. Водорастворимые полиэлектролитные комплексы хитозана // Хитозан. — М. : Центр «Биоинженерия» РАН, 2013. — С. 307–323.

Калитин К.В., Рукавишников А.М. Холодильная обработка — залог качества рыбы // Холодильная техника. — 2010. — № 1. — С. 32–35.

Ким Г.Н., Сафронова Т.М., Максимова С.Н., Полещук Д.В. Полиэлектролитные комплексы в продуктах из водных биологических ресурсов // Рыб. хоз-во. — 2014. — № 5. — С. 100–103.

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

Сафронова Т.М., Максимова С.Н., Ситникова (Суровцева) Е.В. Исследование влияния молекулярной массы хитозана на его антимикробную активность в пищевых средах // Хранение и переработка сельхозсырья. — 2009. — № 3. — С. 22–26.

Поступила в редакцию 11.05.16 г.