

УДК 664.95

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

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

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СПОСОБЫ ОХЛАЖДЕНИЯ ГИДРОБИОНТОВ

Исследован лед, используемый для охлаждения водных биологических ресурсов, основой которого являются растворы хитозана и его полиэлектролитных комплексов. Установлена рациональная концентрация раствора хитозана для получения охлаждающей среды. Проведены органолептические, физические и микробиологические исследования показателей льда, полученного на основе полиэлектролитного комплекса хитозана с альгинатом натрия. По органолептическим показателям хитозан-альгинатный лед обладает более однородной и плотной консистенцией, а его микробиологическая активность в 2,3 раза превышает данный показатель у водного льда и в 1,8 раза – у хитозанового льда.

Анализ результатов исследований показал, что лед на основе полиэлектролитного комплекса хитозана с альгинатом натрия обладает высоким технологическим эффектом.

Ключевые слова: охлаждение, водные биологические ресурсы, хитозан, альгинат натрия, полиэлектролитный комплекс, хитозан-альгинатный лед.

**S.N. Maksimova, E.V. Surovtseva, E.V. Fedoseeva,
D.V. Poleschuk, S.Y. Ponomarenko**

THE PERSPECTIVE METHODS OF COOLING HYDROBIONTOS

The work investigated the ice used for cooling water biological resources, which are based on the solutions of chitosan and its polyelectrolyte complexes. Installed rational solution concentration of chitosan for receiving the cooling medium. Carried out organoleptic, physical and microbiological researches of parameters of ice obtained on the basis of polyelectrolyte complex of chitosan with sodium alginate. According to the organoleptic characteristics of the chitosan-alginate ice has a more homogeneous and dense texture and its microbiological activity in 2,3 times exceeds this indicator of water ice and 1.8 times – chitosan ice. Analysis of the results showed that the ice-based polyelectrolyte complex of chitosan with sodium alginate has a high technological effect.

Key words: cooling, water and biological resources, chitosan, sodium alginate, polyelectrolyte complex, chitosan-alginate ice.

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 (N₂, CO₂), ультрафиолетового и ионизирующего излучений, ультразвука [3].

Указанные способы повышения стойкости в процессе охлаждения ВБР имеют ряд технологических, технических или экономических ограничений, что вызывает необходимость их дальнейшего совершенствования. В этой связи поиск альтернативных способов охлаждения, в том числе применение добавок при получении льда, используемого для охлаждения ВБР, является 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) [4].

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 как фундаментальных, так и практических задач [5].

Высокомолекулярные партнеры хитозана должны обладать достаточно высокой плотностью отрицательного заряда, быть нетоксичными, биосовместимыми и биodeградируемыми. Указанным характеристикам отвечают природные анионные полимеры и их аналоги, такие как альгинат натрия, производные целлюлозы (прежде всего КМЦ), причем обе добавки имеют выраженную медицинскую направленность, как и хитозан.

Ранее проведенные исследования функционально-технологических свойств пищевых сред и продуктов из ВБР, содержащих ПЭК на основе хитозана, свидетельствуют о преимуществе подобных систем [6].

Целью работы являлась оценка технологических свойств (органолептических, физических показателей и антимикробного действия) льда, полученного из растворов хитозана и его ПЭК, для использования в технологии охлаждения ВБР.

Исследования осуществлялись в лабораториях Института пищевых производств ФГБОУ ВО «Дальрыбвтуз».

Объектами охлаждения являлись морская малоротая корюшка (*Hypomesus japonicus*) и трепанг (*Apostichopus japonicus*), выращенный на морском огороде ФГБОУ ВО «Дальрыбвтуз».

Среды для охлаждения готовили, используя водорастворимый хитозан ММ 55 кДа, альгинат натрия и карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ).

Органолептическую оценку проводили по 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 ГОСТ 10444.15, определяя КМАФАнМ.

На первом этапе с целью получения льда для охлаждения ВБР исследовали органолептические и физические свойства растворов хитозана разной молекулярной массы и концентрации, а также растворов его ПЭК с альгинатом натрия и КМЦ.

Ранее полученные результаты [7] показали, что в наибольшей степени антимикробными свойствами обладают водорастворимый низкомолекулярный хитозан с молекулярной массой (ММ) 55 кДа и высокомолекулярный – с ММ 588 кДа. Низкомолекулярный хитозан является более технологичным, так как растворяется в воде, а также исключает присутствие привкуса уксусной кислоты и вяжущего вкуса хитозана.

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

Сравнительная органолептическая оценка растворов хитозана разной концентрации позволила сделать вывод о преимуществе раствора с концентрацией хитозана – 3 %. 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 [7].

В табл. 1 представлены результаты органолептической оценки растворов ПЭК на основе хитозана с альгинатом натрия и КМЦ.

Следует отметить, что получить однородные растворы ПЭК с КМЦ не удалось, кроме того, эти растворы обладали вкусом и запахом хитозана.

Из растворов хитозана и ПЭК готовили лед путем разлива хитозана в льдоформы и последующим замораживанием при температуре минус 3 ± 2 °С.

Таблица 1

Органолептическая характеристика растворов ПЭК

Table 1

Organoleptic characteristics of PEK solutions

Состав раствора	Внешний вид	Цвет	Запах	Вкус	Вязкость
ПЭК хитозана с альгинатом натрия	Масса однородная	Светло-бежевый	Отсутствует	Отсутствует	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

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. 2.

Таблица 2

Органолептическая характеристика образцов льда

Table 2

Organoleptic characteristics of ice samples

Показатели	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 желеватыми комочками КМЦ
Цвет	Бесцветный	Желтый	Светло-бежевый	Светло-желтый
Запах	Отсутствует	Умеренно выраженный запах хитозана	Отсутствует	Умеренно выраженный запах хитозана
Прозрачность	Прозрачный	Прозрачный	Не прозрачный	Мутный

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

Как видно из рисунков, 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 важное практическое значение в технологии охлаждения ВБР льдом.

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 ВБР выбран хитозановый лед (концентрация биополимера 3 %) и хитозан-альгинатный лед (изготовленный из раствора ПЭК хитозана с альгинатом натрия в соотношении 1 : 1).

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

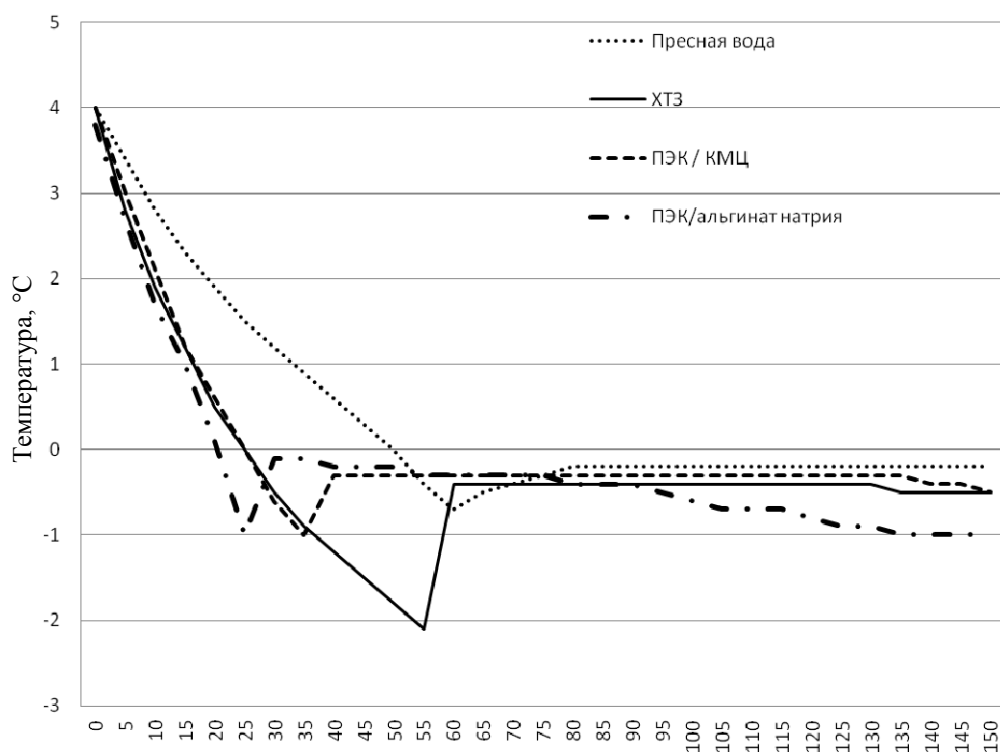


Рис. 1. Кривые замораживания растворов хитозана и ПЭК
 Fig. 1. Freezing curves of solutions of chitosan and PEK

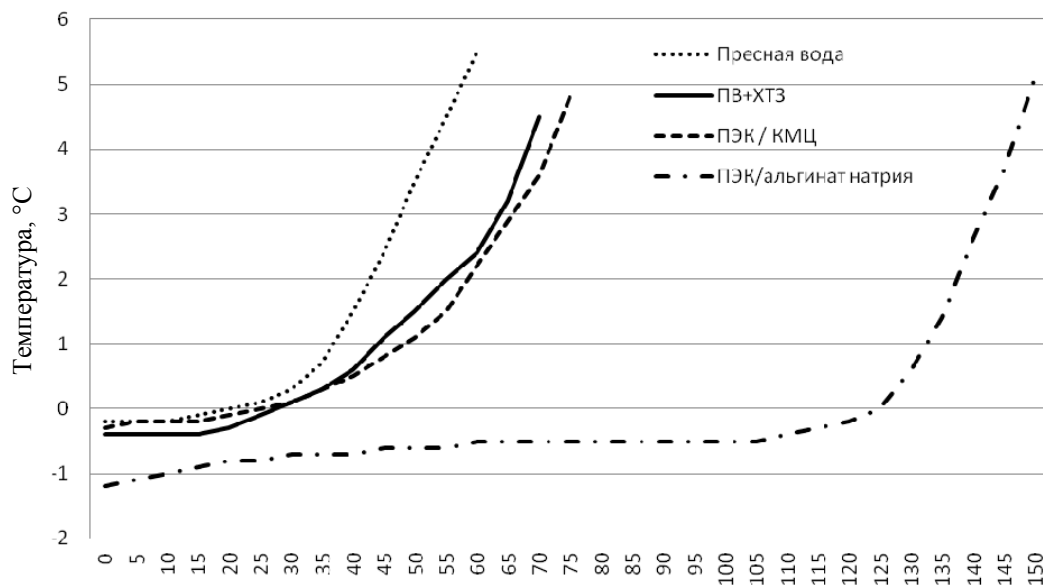


Рис. 2. Кривые размораживания растворов хитозана и ПЭК
 Fig. 2. Curves and thawing of solutions of chitosan and PEK

Антимикробные свойства льда, содержащего хитозан и альгинат натрия, оценивали в сравнении с водным льдом на следующих объектах: корюшке (*Hypomesus japonicus* – морская малоротая корюшка) и трепанге (*Apostichopus japonicus*) (табл. 3).

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

При охлаждении рыбы и трепанга с использованием хитозан-альгинатного льда сроки хранения их увеличиваются в 1,8 и 2,3 раза, соответственно, по сравнению с хитозановым и водным льдом. 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.

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

Полученный лед обладает плотной, однородной структурой, сохраняющейся в интервале температур от минус 18 до 18 °С, а также более высокой микробиологической активностью, чем хитозановый и водный лед. Использование данного льда предполагает увеличение сроков хранения охлажденных ВБР в среднем в 2 раза.

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

Таблица 3

Антимикробные свойства хитозана, КМАФАнМ, КОЕ/г

Table 3

Antimicrobial properties of chitosan, QMAFAnM, CFU/g

Модельные образцы	Состав льда	Сырье	Продолжительность хранения, сут							
			2	5	8	10	12	14	16	18
1	Вода (контроль)	Рыба 1,6×10 ³	7,1×10 ³	4,1×10 ⁴	2,5×10 ⁵	–	–	–	–	–
2	Хитозан		7,0×10 ²	2,5×10 ³	3,9×10 ³	4,1×10 ³	8,3×10 ⁴	1,1×10 ⁵	–	–
3	Альгинат натрия		6,9×10 ³	3,8×10 ⁴	2,2×10 ⁵	–	–	–	–	–
4	ПЭК		8,5×10 ²	9,7×10 ²	2,8×10 ³	8,4×10 ³	1,3×10 ⁴	8,5×10 ⁴	2,1×10 ⁵	–
5	Вода (контроль)	Трепанг 1×10 ²	1,2×10 ²	6,2×10 ³	1,1×10 ⁵	–	–	–	–	–
6	Хитозан		ед.	2,3×10 ²	8,9×10 ²	2,5×10 ³	9,3×10 ³	3,5×10 ⁴	9,2×10 ⁴	1,4×10 ⁵
7	Альгинат натрия		1,3×10 ²	7,2×10 ³	1,2×10 ⁵	–	–	–	–	–
8	ПЭК		ед.	2,5×10 ²	9,1×10 ²	3,1×10 ³	9,7×10 ³	3,6×10 ⁴	9,7×10 ⁴	1,3×10 ⁵

Список литературы

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

2. Перечень поручений Президента РФ по итогам заседания президиума Государственного совета РФ. 19 октября 2015. – М., 2015. – 11 с.
3. Калитин, К.В. Холодильная обработка – залог качества рыбы / К.В. Калитин // Холодильная техника. – 2010. – № 1. – С. 32–35.
4. Максимова, С.Н. Хитозан в технологии рыбных продуктов: характеристика, функции, эффективность: монография / С.Н. Максимова, Т.М. Сафронова. – Владивосток: Дальрыбвтуз, 2010. – 256 с.
5. Скрыбин, К.Г. Хитозан: монография / К.Г. Скрыбин, В.П. Варламов, С.Н. Михайлов. – М.: Центр «Биоинженерия» РАН, 2013. – 593 с.
6. Ким, Г.Н. Полиэлектrolитные комплексы в продуктах из водных биологических ресурсов / Г.Н. Ким, Т.М. Сафронова, С.Н. Максимова, Д.В. Полещук // Рыб. хоз-во. – 2014. – № 5.
7. Сафронова, Т.М. Исследование влияния молекулярной массы хитозана на его антимикробную активность в пищевых средах / Т.М. Сафронова, С.Н. Максимова, Е.В. Ситникова (Суровцева) // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2009. – № 3. – С. 22–26.
8. Recommendations for the Processing and Handling of Frozen Foods («The Red Book») / eds Bøgh-Sørensen L/ et al.; International Institute of Refrigeration. – 4 th ed. – Paris: IIR/IIF, 2007.

Сведения об авторах: Максимова Светлана Николаевна, доктор технических наук, доцент, зав. кафедрой, e-mail: maxsvet28@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;
Пономаренко Светлана Юрьевна, магистрант, e-mail: svetulie555@mail.ru.