УДК 664.951.2

Светлана Николаевна Максимова

Дальневосточный государственный технический рыбохозяйственный университет, доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой технологии продуктов питания, SPIN-код: 4857-2135, AuthorID: 375024, Россия, Владивосток, e-mail: maxsvet61@mail.ru

Светлана Юрьевна Пономаренко

Дальневосточный государственный технический рыбохозяйственный университет, Россия, Владивосток, e-mail: svetulie555@mail.ru

Экспериментальное обоснование использования морских полисахаридов в составе охлаждающей среды холодильной технологии ВБР

Аннотация. Представлены исследования органолептических и физических свойств растворов хитозана и его полиэлектролитных комплексов с альгинатом натрия для обоснования рационального состава охлаждающей среды на основе морских полисахаридов в технологии охлаждения водных биологических ресурсов. Результаты проведенных исследований антимикробных свойств растворов морских полисахаридов свидетельствуют об угнетении микроорганизмов *Escherichia coli*, *Bacillus* spp., *Sarcina* spp. На основании полученных данных, с учетом органолептической оценки, подобрано рациональное соотношение хитозана и альгината натрия для получения льда на основе водных растворов данных морских полисахаридов.

Ключевые слова: охлаждение ВБР, морские полисахариды, хитозан, альгинат, органолептические свойства, антимикробные свойства, охлаждающая среда.

Svetlana N. Maksimova

Far Eastern State Technical Fisheries University, doctor of technical sciences, professor, head of the department of food technology, SPIN-cod: 4857-2135, AuthorID: 375024, Russia, Vladivostok, e-mail: maxsvet61@mail.ru

Svetlana Y. Ponomarenko

Far Eastern State Technical Fisheries University, Russia, Vladivostok, e-mail: svetulie555@mail.ru

Experimental justification of the use of marine polysaccharides in the composition of the cooling medium in the cooling technology of WBR

Abstract. The paper presents studies of the organoleptic and physical properties of chitosan solutions and its polyelectrolyte complexes with sodium alginate to substantiate the rational composition of the cooling medium based on marine polysaccharides in the WBR cooling technology. The results of studies of the antimicrobial properties of solutions of marine polysaccharides indicate the inhibition of microorganisms Escherichia coli, Bacillus spp., Sarcina spp. Based on the obtained data, taking into account the organoleptic evaluation, a rational ratio of chitosan and sodium alginate was selected for the production of ice based on aqueous solutions of these marine polysaccharides.

Keywords: WBR cooling, marine polysaccharides, chitosan, alginate, organoleptic properties, antimicrobial properties, cooling medium.

Морские полисахариды объединяют большую группу соединений, обладающих уникальными многофункциональными свойствами, благодаря которым находят широкое применение во многих областях деятельности человека. Источником получения морских полисахаридов служит природное самовоспроизводимое сырье – главным образом ракообразные и водоросли.

Одним из наиболее известных морских полисахаридов считается природный биополимер хитозан, получаемый путем диацетилирования хитина. Хитозан обладает рядом важных технологических свойств, одним из которых является способность образовывать надмолекулярные кристаллические структуры. Этот биополимер образует гели, пленки, волокна, частицы различных форм, в том числе сферической [1, 2, 3].

Для практического применения надмолекулярных структур хитозана используют ряд способов, которые улучшают их структурно-механические свойства и оказывают положительное влияние на характеристику гелей. К наиболее эффективным способам относят процессы сшивки хитозана с химическими агентами и получения полиэлектролитных комплексов хитозана (поликатиона) с другими полимерами (полианионами).

Первый способ сшивки хитозана осуществляется при помощи химических соединений (например, глутарового альдегида), которые способны взаимодействовать с хитозаном, повышать устойчивость надмолекулярных структур полимера, способствуя формированию в их мембранах стабильных каналов для транспорта целевых веществ.

Второй способ получения полиэлектролитного комплекса с хитозаном позволяет получить новый продукт, образованный электростатическим притяжением разноименно заряженных полимеров. При взаимодействии природных биополимеров в реакции кроме электростатических сил участвуют и водородные связи, поэтому образование полиэлектролитных комплексов является необратимым процессом [2, 4, 5].

Важной характеристикой хитозана являются его антимикробные свойства. Барьерные свойства биополимера тесно связаны с его способностью образовывать пленки. В составе пленок хитозан обеспечивает не только барьерный эффект, но и механическую стабильность, дает прозрачность, обеспечивает нетоксичность [6, 7, 8, 9, 10, 11].

Наиболее эффективный способ повышения эксплуатационных характеристик пленок, волокон и частиц состоит в применении для этой цели полиэлектролитных комплексов хитозана с полианионами морского происхождения.

Из числа морских полианионов наиболее широко используются гидроколлоиды – агар, агароиды, альгинаты, каррагинаны, которые применяются в пище как студнеобразующие, эмульгирующие, стабилизирующие компоненты, обладающие физиологической активностью. К морским полисахаридам, помимо широко известных, применяемых в пищевой промышленности и перечисленных выше, относят фурцелларан, порфиран, маннан, фукоидан, манит. Природным источником их служат водоросли (бурые и красные) и травы (зостера и морской лен). К основным видам бурых водорослей, имеющим промысловое значение, относят циматеру, костарию и ламинарию. Основным промысловым объектом среди бурых водорослей является ламинария японская [12].

Полисахаридом бурых водорослей является ламинарин (линейный полисахарид). Однако среди всех получаемых полисахаридов из морских водорослей самая большая доля приходится на альгинаты. Альгинат натрия как пищевая добавка применяется в пищевых системах уже более 70 лет. Альгиновые кислоты входят в состав бурых водорослей в количестве от 8 до 37 %. Выход альгината натрия из сухой двухлетней ламинарии японской составляет 20–25 % [13, 14].

Альгиновая кислота, как большинство природных полимеров, не способна растворяться в воде. Для увеличения растворимости используют соединения альгиновой кислоты и ряда солей. Хорошо растворяясь в воде, соединения альгината магния, калия и натрия образуют вязкие растворы. Альгинаты при растворении в воде проявляют свойства коллоидов. Растворы альгинатов почти не обладают вкусом, цветом и запахом. Альгинатные гели устойчивы к действию как низких, так и высоких температур, что выгодно отличает их от гелей агара, желатина, каррагинана и др. Важно отметить, что они сохраняют свои свойства при нагревании, охлаждении, замораживании и последующем размораживании. Альгинаты растворимы в холодной и горячей воде, в горячих растворах сахара, не растворимы в солевых растворах [13, 15, 16].

Наиболее широко альгинаты применяются в пищевой промышленности в качестве структурообразователей: студнеобразователей, эмульгаторов, стабилизаторов, желирующих и влагоудерживающих веществ, при этом сфера использования их постоянно расширяется.

Альгинат натрия и хитозан являются наиболее востребованными в пищевой промышленности полисахаридами, они обладают комплексными свойствами, являясь одновременно и универсальными технологическими пищевыми добавками, и биологически активными добавками к пищевым продуктам. Следует особенно отметить устойчивость альгинатов и хитозана к действию низких температур, свидетельствующую о перспективности применения этих морских полисахаридов в холодильной технологии.

Использование морских полисахаридов в составе охлаждающей среды в технологии охлаждения водных биологических ресурсов позволит максимально сохранить нативные свойства исходного сырья и увеличить сроки годности готовой продукции.

Цель настоящих исследований – изучить технологические свойства растворов хитозана и его полиэлектролитного комплекса (ПЭК) с альгинатом натрия для обоснования рационального состава охлаждающей среды вариабельного состава на основе морских полисахаридов в технологии охлаждения водных биоресурсов.

Материалами в научных исследованиях служили следующие морские полисахариды:

- водорастворимый хитозан ММ 55 кДа ТУ 9289-002-11418234-99 «Хитозан пищевой водорастворимый низкомолекулярный», произведенный ЗАО НПЦ «БиоХит»;

- водорастворимый хитозан ММ 40 кДа ТУ 9289-067-00472124-03 «Хитозан пищевой (водорастворимый)» (ООО «Биопрогресс»), отличающийся от предыдущего хитозана (ММ 55 кДа) наличием ярко выраженных адгезионных свойств;

- альгинат натрия ТУ 15-544-83 «Альгинат натрия пищевой», произведенный в Китае изготовителем «Qingdao Bringht Moon Seaweed Group Go., LTD» и подтвержденный декларацией о соответствии ЕАЭС № RU Д-CN.ТРО5.В.12410.

При оценке технологических свойств исследовали органолептические и микробиологические показатели растворов хитозана и альгината натрия концентрацией 1,5; 3,0; 4,5 %, а также растворов ПЭК биополимеров при их соотношении 1,0 : 1,0; 1,5 : 1,0; 3,0 : 1,0. Обоснованы рациональные величины исследуемых параметров: концентрация раствора хитозана − 3 %, соотношение хитозана и альгината натрия в составе ПЭК – 1 : 1. Профили единичных дескрипторов органолептической оценки растворов морских полисахаридов, получивших максимальное количество баллов, приведены на рис. 1.

Представленные результаты органолептической оценки позволили отдать предпочтение 3%-му раствору хитозана ММ 40 кДа с высокими адгезионными свойствами и раствору ПЭК хитозана ММ 55 кДа с альгинатом натрия в соотношении 1 : 1 как перспективной основе для получения двух охлаждающих сред.

Исследованиями антимикробных свойств растворов хитозана и его ПЭК с альгинатом натрия дисковым методом установлено, что диаметр зоны угнетения микроорганизмов

(*Escherichia coli, Bacillus* spp., *Sarcina* spp.) зависит от концентрации биополимеров и составляет от 9 до 17 мм, что подтверждает целесообразность использования растворов морских полисахаридов в охлаждающей среде вариабельного состава.

По совокупности органолептических и микробиологических свойств предложено для получения 1-й охлаждающей среды в виде льда в технологии охлаждения ВБР использовать раствор ПЭК водорастворимого хитозана ММ 55 кДа с альгинатом натрия, который характеризуется нейтральными вкусом, запахом и цветом, оставаясь при этом умеренно вязким.

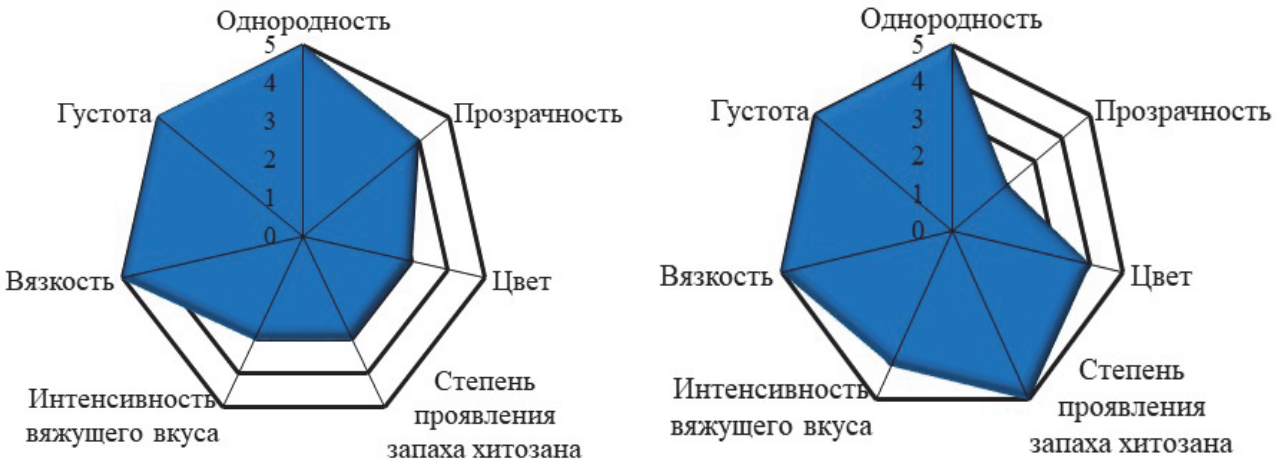


Рис. 1. Профили органолептической оценки растворов: а − 3%-й раствор хитозана ММ 40 кДа; б − ПЭК хитозана 55 кДа с альгинатом натрия

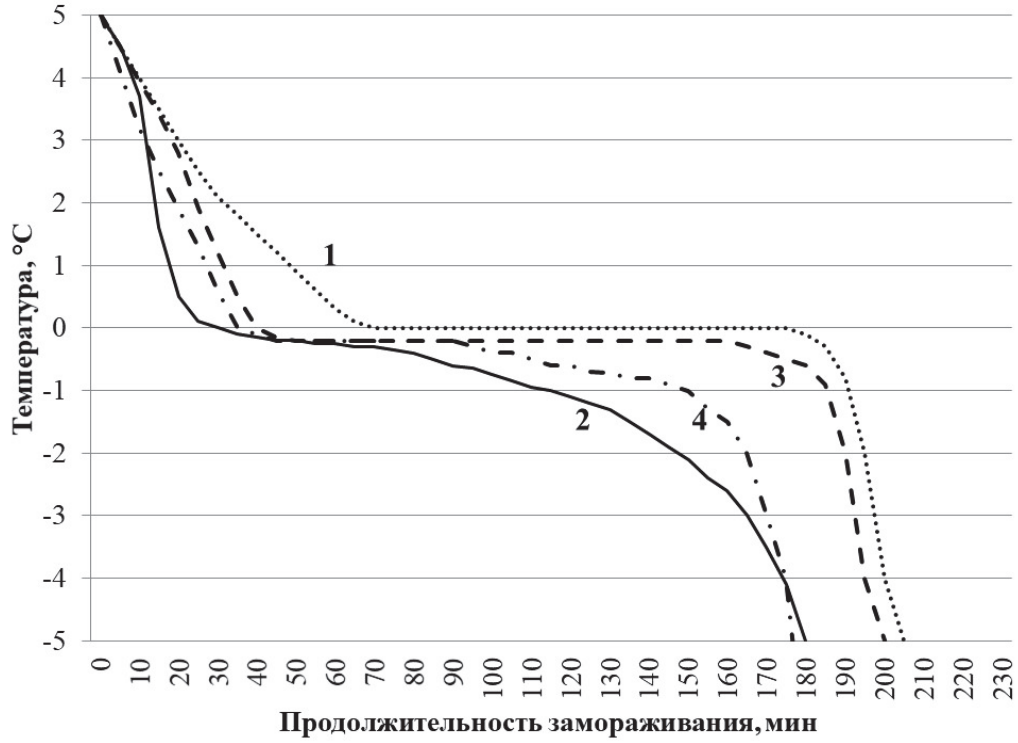
Fig. 1. Profiles of organoleptic evaluation of solutions: a – 3 % chitosan solution MM 40 kDa; б – chitosan PEC 55 kDa with sodium alginate

Результаты исследований продолжительности и температуры замораживания растворов биополимеров и размораживания льда представлены на рис. 2. Очевидно, что раствор ПЭК хитозана ММ 55 кДа с альгинатом натрия характеризуется непродолжительным периодом его замораживания и длительным периодом размораживания льда, полученного из него. Установленный факт предопределяет возможность увеличения продолжительности воздействия данной охлаждающей среды на охлаждаемый объект.

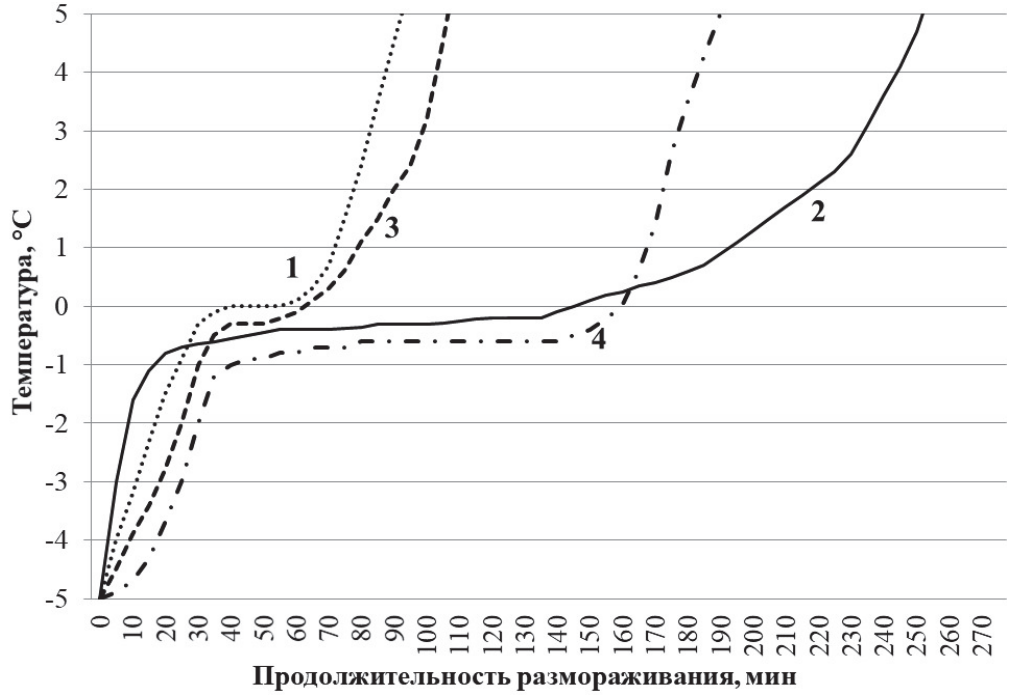
Лёд, приготовленный из раствора ПЭК хитозана с альгинатом натрия, характеризуется плотной и однородной структурой (рис. 3) и после размораживания сохраняет принятую при замораживании форму, покрывает поверхность рыбы, предотвращая ее обводнение и контакт с кислородом воздуха. Полученные результаты подтверждают целесообразность применения раствора ПЭК в качестве основы охлаждающей среды.

Таким образом, при охлаждении ВБР обосновано использование 1-й охлаждающей среды в виде хитозан-альгинатного льда, полученного из раствора ПЭК хитозана ММ 55 кДа с альгинатом натрия при соотношении 1 : 1.

2-ю охлаждающую среду в виде 3%-го водного раствора хитозана ММ 40 кДа, вязкость которого составляет 94,2 Па·с и обусловливает его высокие адгезионные свойства, предложено использовать в другой технологии при предварительном охлаждении ВБР перед их замораживанием.



а



б

Рис. 2. Зависимость продолжительности замораживания (а) и размораживания (б) льда от его состава: 1 − вода (контроль); 2 − 3-й раствор хитозана ММ 40 кДа; 3 − 3%-й раствор хитозана ММ 55 кДа; 4 − ПЭК (хитозан ММ 55 кДа с альгинатом натрия)

Fig. 2. Dependence of the duration of freezing (a) and thawing (б) of ice on its composition: 1 − water (control); 2 − 3 % chitosan solution MM 40 kDa; 3 − 3 % chitosan solution MM 55 kDa; 4 – PEC (chitosan MM 55 kDa with sodium alginate)

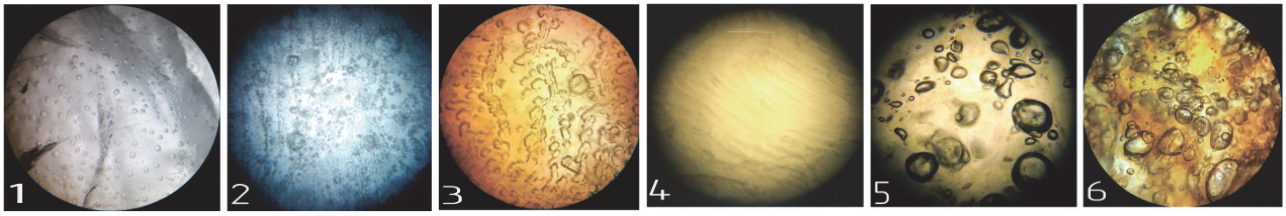


Рис. 3. Структура экспериментальных образцов льда: 1 − водный лёд (контроль); 2 − лёд на основе раствора альгината натрия (контроль); 3 − лёд на основе раствора хитозана ММ 55 кДа; 4 − лёд на основе ПЭК; 5 − лёд на основе ПЭК (талый); 6 − воздушно-сухой остаток ПЭК
Fig. 3. Structure of experimental ice samples: 1 – water ice (control); 2 – ice based on a solution of sodium alginate (control); 3 – ice based on a solution of chitosan MM 55 kDa; 4 – ice based on PEC; 5 – ice based on PEC (thawed); 6 − air-dry residue of PEC

Список литературы

1. Вихорева, Г.А. Пленки и волокна на основе хитина. Хитин и хитозан: Получение, свойства и применение / Г.А. Вихорева, Л.С. Гальбрайх; под ред. К.Г. Скрябина, Г.А. Вихоревой, В.П. Варламова. М.: Наука, 2002. С. 254–279.

2. Нудьга, Л.А. Изучение комплексообразования хитозана и природных поликислот и пленочные материалы на основе поликомплексов / Л.А. Нудьга, В.А. Петрова, И.Ф. Гофман и др. // Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана: материалы VII Междунар. конф. М.: ВНИРО, 2003. С. 336–341.

3. Миронов, А.В. Получение микросфер на основе хитозана / А.В. Миронов, Н.Р. Кильдеева, В.Г. Бабак и др. // Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана: материалы VIII Междунар. конф. М.: ВНИРО, 2006. С. 300–302.

4. Лосев, Н.В. Влияние гидроакустического воздействия на пленкообразующие свойства растворов хитозана, содержащих твердый наполнитель / Н.В. Лосев, И.М. Липатова // Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана: материалы IX Междунар. конф. М.: ВНИРО, 2008. С. 80–82.

5. Максимова, С.Н. Хитиновые материалы водных биоресурсов: учеб. пособие / С.Н. Максимова, Т.М. Сафронова, Д.В. Полещук. СПб.: Лань, 2017. 176 с.

6. Gomez-Estaca, J. Biodegradable gelatin–chitosan films incorporated with essential oils as antimicrobial agents for fish preservation / J. Gomez-Estaca, A. Lopez de Lacey, M. E. Lopez-Caballero, M. C. Gomez-Guillen, P. Montero // Food Microbiology. 2010. Vol. 27. Iss. 7. P. 889–896.

7. Mendesa, J.F. Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion / J.F. Mendesa, R.T. Paschoalin, V.B. Carmona, A.C.P. AlfredoRSenaNeto, J.M. Marquesc, L.H.C. Marconcinib, E.S. Mattosob, J.E. Medeirosd, J.E. Oliveira // Carbohydrate Polymers. 2016. Vol. 137. P. 452–458.

8. Goller T.D. Funktionalisierung und Charakterisierung von Chitosan-Beads zur Adsorption von CO2 / T.D. Goller. Hochschule Bonn-Rhein-Sieg, Fachbereich Angewandte Naturwissenschaften, 2017. 57 p.

9. Thomas, M.S. Starch, Chitin and Chitosan Based Composites and Nanocomposites / M. S. Thomas, R.R. Koshy, S.K. Mary, S. Thomas, L.A. Pothan. Springer–Verlag, 2018. 57 p.

10. Ramos, O.L. Advances in Processing Technologies for Bio-based Nanosystems in Food / O.L. Ramos, R.N. Pereira, M.A. Cerqueria, J.A. Teixeira, A.A. Vicente. Boca Raton , London; New York: CRC Press, 2019. 396 p.

11. Richter, S. Biopolymerbasierte Mehrlagenfolien mit natürlichen Beschichtungen für Lebensmittelverpackungen. 2020. Режим доступа: https://www.innovations-report.de/html/berichte/

materialwissenschaften/biopolym erbasierte-mehrlagenfolien-mit-natuerlichen-beschichtungen-fuer-lebensmittelver packungen.html.

12. Суховеева, М.В. Промысловые водоросли и травы морей Дальнего Востока: биология, распространение, запасы, технология переработки / М.В. Суховеева, А.В. Подкорытова. Владивосток: ТИНРО-Центр, 2006. 243 с.

13. Подкорытова, А.В. Получение альгината натрия из отходов при обработке ламинариевых / А.В. Подкорытова, Л.П. Шмелькова // Изв. ТИНРО. 1983. Т. 108. С. 107–110.

14. Кадникова, И.А. Технологическая характеристика морского растительного сырья для производства гелеобразующих полисахаридов / И.А. Кадникова // Изв. ТИНРО. 2008. Т. 155. С. 292–297.

15. Богданов, В.Д. Структурообразователи и рыбные композиции / В.Д. Богданов, Т.М. Сафронова. М.: ВНИРО, 1993. 172 с.

16. Аминина, Н.М. Перспективы использования водорослей и трав дальневосточных морей в пищевой промышленности / Н.М. Аминина, И.А. Кадникова // Вопр. рыболовства. 2005. Т. 6, № 2(22). С. 405–422.

© Максимова С.Н., Пономаренко С.Ю., 2021

Для цитирования: Экспериментальное обоснование использования морских полисахаридов в составе охлаждающей среды холодильной технологии ВБР // Научные труды Дальрыбвтуза. 2021. Т. 55, № 1. С. 109–115.

Статья поступила в редакцию 23.03.2021, принята к публикации 25.03.2021.