

БАРЬЕРНЫЕ СВОЙСТВА ХИТОЗАНА

С.Н. Максимова, Т.М. Сафронова, Е.В. Суровцева

Дальневосточный государственный технический рыбохозяйственный университет,
Владивосток, e-mail: maxsvet61@mail.ru

BARRIER PROPERTIES OF THE CHITOSAN

S.N. Maksimova, T.M. Safronova, E.V. Survtseva

Far East state technical fisheries university, Vladivostok,
e-mail: maxsvet61@mail.ru

ABSTRACT

The antimicrobial and antioxidant properties of chitosan of the different molecular weight are investigated. The possibility of using the chitosan with the development of the barrier technologies of the fish products is shown.

Основанием для исследования хитозана как соединения с барьерными свойствами служили следующие мотивы:

природные свойства хитозана — биосовместимость, нетоксичность, биodeградируемость, иммуномодулирующие, ранозаживляющие и другие важные особенности полимера;

антимикробная активность хитозана, установленная при решении задач медицины, ветеринарии, агробиологии;

применение хитозана в производстве пищевых продуктов как многопрофильной функционально-технологической добавки;

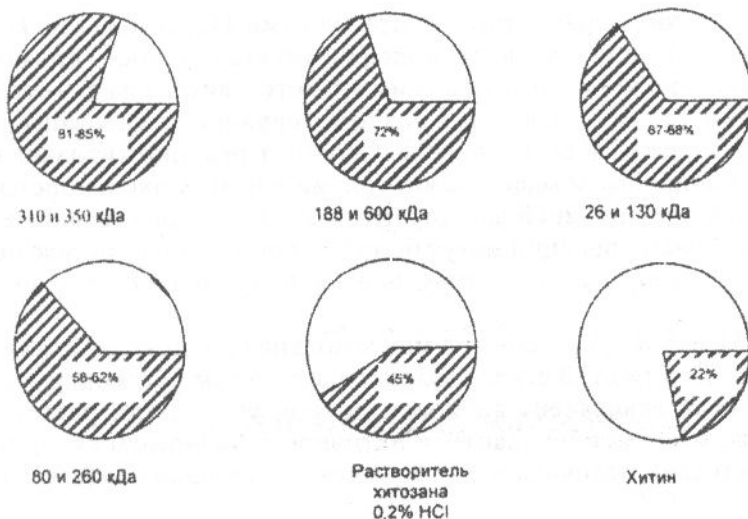
доступность полимера в связи с обеспеченностью страны воспроизводимой сырьевой базой и наличием развивающегося промышленного производства хитозана.

Антимикробные свойства. Известно, что к хитозану чувствительны грамположительные и грамотрицательные микроорганизмы, относящиеся к нормальной, условно-патогенной, патогенной и пробиотической микрофлоре. Но его повреждающее действие избирательно: у одних видов микроорганизмов хитозан существенно нарушает структуру клеточной стенки и органелл, у других затрагивает лишь незначительные детали в небольшом числе клеток. Следует подчеркнуть преимущество хитозана как антибактериального средства перед антибиотиками и другими консервантами: подавляя условно-патогенную и патогенную микрофлору, он не повреждает нормальный биоценоз.

Чувствительность микроорганизмов неодинакова к хитозану различной молекулярной массы М.м. (рис.), его концентрации, степени положительной заряженности аминогрупп и некоторых других характеристик. В то же время бактерицидные свойства хитозана не зависят от плотности популяции и физиологического состояния микроорганизмов.

Однако использование антимикробных свойств хитозана в производстве пищевых продуктов нуждалось в дополнительном исследовании как минимум по двум причинам: в связи с изменением условий среды его действия и характера контаминации. Помимо того, в работе ориентировались на хитозан отечественного промышленного производства, который отличается от лабораторных образцов более широким диапазоном характеристик. В частности, известно, что молекулярно-массовое распределение производственного полимера составляет до 8 единиц, а М.м. фракций одного образца различается на два порядка.

В результате исследований были установлены особенности влияния хитозана на микрофлору пищевых продуктов, которые не противоречат известным положениям, но дополняют их. Хитозан обуславливает снижение уровня контаминации на 2–4 поряд-



Чувствительность микрофлоры к действию хитозана различной молекулярной массы; % от общего числа исследованных видов

ка, что позволяет продлить срок хранения продукции в 1,5–3 раза. Хитозан в продуктах оказывает бактериостатическое действие и поддерживает КМАФАнМ на постоянном этапе в течение 70–80% времени хранения. Повышение уровня контаминации на последнем уровне хранения проходит со скоростью, сопоставимой с ее ростом в продуктах без хитозана.

Обнаружено, что хитозан в отдельных случаях оказывает и бактерицидное действие. В этот момент объект становится стерильным, а кривая уровня контаминации образует петлю. Периоды бактерицидного действия более характерны для высокомолекулярных хитозанов. Петли могут быть единичными и множественными, частота их появления и продолжительность существования нерегулярны, а причины возникновения пока не установлены.

Антимикробный эффект наиболее зависим от концентрации хитозана и в меньшей степени — от его М.м. и фазово-агрегатного состояния при использовании: раствор, гель или твердофазный материал. Исследование гидрохлорида хитозана в роли барьера позволило установить его высокий антимикробный эффект и меньшее влияние на сенсорные свойства благодаря растворимости в воде (табл.).

Окончательное заключение о приемлемости хитозана той или иной характеристики принимали с учетом его влияния на сенсорные свойства продукта, степень сохранения которых не всегда совпадает с максимальным значением антимикробного эффекта.

Антиоксидантная активность. Процесс переработки и хранения морских организмов известен неконтролируемым свободнорадикальным окислением липидов, которое отрицательно сказывается на вкусоароматических свойствах пищи и сопровождается образованием токсичных продуктов деградации. С позиций барьерной технологии предпочтительно, чтобы антибактериальные средства совмещали в себе и свойства антиоксиданта.

В сравнении с другими свойствами хитозана его антиоксидантная активность изучена менее полно.

Динамика КМАФАнМ (КОЕ/г) малосоленой кеты, обработанной гидрохлоридом хитозана М.м. 55 кДа при содержании 0,3%

Продолжительность хранения при 5 °С, сут	Способ обработки		
	без хитозана (контроль)	погружением в водный раствор	распылением порошка
5	$1 \cdot 10^2$	$1 \cdot 10^2$	0
10	$1,3 \cdot 10^4$	0	$6 \cdot 10^2$
15	$3,8 \cdot 10^4$	$1,7 \cdot 10^3$	$8 \cdot 10^2$
20	$1,1 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^3$	$8 \cdot 10^3$
25	$2,8 \cdot 10^6$	$2,1 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^3$
30	Не исслед.	$3,5 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^3$

В своей работе авторы совместно с сотрудниками Океанологического института ДВО РАН оценивали потенциальную антиоксидантную активность промышленных образцов хитозана в сравнении с синтетическим аналогом витамина Е — тролоксом.

В итоге показано, что исследованные разномолекулярные хитозаны наравне с тролоксом проявляют свойство восстановителя. Скорость реакции хитозана в сравнении с чистыми низкомолекулярными веществами, такими как тролокс с порогом во времени в одну минуту, отличается нелинейным характером, снижаясь в течение 6 мин в 40 раз. Вероятной причиной такой реакции могут быть микропримеси в составе полимера и его высокомолекулярная природа, что затрудняет одновременное участие реакционно-способных групп.

Для хитозана М.м. 588 кДа получена максимумная антиоксидантная активность в 16% при концентрации 34 мМ. В связи с высокой вязкостью растворов этого препарата хитозана тролоксовый эквивалент антиоксидантной активности рассчитать не представлялось возможным. Антиоксидантная активность низкомолекулярных хитозанов (32 и 55 кДа) значительно отличалась от тролокса и составила соответственно 0,2 и 0,5 единиц.

У хранившихся растворов хитозана (температура 4 °С, продолжительность 9 сут) отмечается снижение антиоксидантной активности на 30% по сравнению с первоначальной. Такое свойство является немаловажным, поскольку в технологии использования хитозана его растворы готовятся заранее.

Предположителен различный механизм антиоксидантного действия хитозана: восстановлением радикалов, хелатированием металлов, блокированием реакционно-способных групп жирных кислот.

Антиоксидантную активность хитозана также оценивали по накоплению продукта окисления — малонового диальдегида. В присутствии 0,5%-ного хитозана накопление малонового диальдегида в рыбных продуктах замедляется на 8–15%, оно согласуется с установленной выше потенциальной антиоксидантной активностью разномолекулярных образцов. Сенсорно запах окисленных липидов обнаруживается, например, в малосоленых лососевых при содержании малонового диальдегида 22–23 нмоль/г. За счет антиоксидантного действия хитозана продление срока хранения продукции в среднем увеличивается в 1,5 раза.

Полученные результаты использованы при разработке барьерных технологий продуктов традиционного ассортимента: малосоленой рыбы и сушеных лососевых палочек.