

На правах рукописи

Богданов Валерий Дмитриевич

ОБОСНОВАНИЕ  
ТЕХНОЛОГИИ ПРОДУКТОВ С РЕГУЛИРУЕМОЙ СТРУКТУРОЙ  
ПРИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ГИДРОБИОНТОВ

Специальность 05.18.04 – технология мясных,  
молочных и рыбных  
продуктов

Автореферат диссертации  
на соискание ученой степени  
доктора технических наук

Москва – 1995

Работа выполнена в Дальневосточном техническом институте рыбной промышленности и хозяйства

Научный консультант: доктор технических наук, профессор  
Т. М. Сафронова

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор А.С. Большаков;  
доктор технических наук, профессор В.П. Быков;  
доктор технических наук, профессор К.П. Лемаринье.

Ведущая организация: Тихоокеанский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии (ТИНРО).

Защита диссертации состо- 1995 г. в 14 часов на  
заседании диссертацион- 63.46.01 при Московской  
государственной академ- огии по адресу:  
10\* алихина, 33.

С диссертацией в библиотеке Московской  
государственной академ. ологии.

Автореферат разослан "31" мая, 1995 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат технических наук

С.Г. Юрков

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

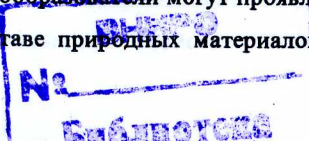
Актуальность проблемы. Одним из направлений обеспечения населения высококачественной пищей является производство продуктов с заданными, физико-химическими и питательными свойствами.

Пищевые продукты принимаются потребителем не только благодаря физиологически обоснованному составу, но и соответствию определенным органолептическим критериям. Структура продукта относится к одной из основных составляющих критериальной оценки.

Необходимые структурные свойства продуктов зачастую достигаются применением специальных веществ – структурообразователей. Проблема получения и применения структурообразователей в пищевой промышленности развита работами Баранова С.В., Горбатова А.В., Журавской Н.К., Косога В.Д., Матца С.А., Мачихина Ю.А., Ребиндера П.А., Рогова И.А., Толстогузова В.Б., Glicman M., Walker B. и др. Изучены и классифицированы структуры биосистем, исследованы механизмы их формирования под воздействием внешних факторов, разработаны приборы, показатели и методы оценки реологических свойств продуктов.

Строгие требования (высокая структурообразующая способность, безвредность, отсутствие постороннего вкуса, запаха и окраски, технологичность, масштабность и стабильность производства, приемлемая стоимость) значительно сужают круг структурообразователей, применяемых в России. Он ограничен такими веществами как агар, пектины, альгинаты, крахмалы, желатин и некоторые белки животного и растительного происхождения. Кроме того сырьевая и производственная базы не обеспечивают выпуск структурообразователей в достаточном количестве.

Принятая в настоящее время технология изолирования структурообразователей из сырья, которое может быть использовано как пищевое, не всегда оправдана, так как структурообразователи могут проявлять свои функциональные свойства, находясь в составе природных материалов. Следует отметить, что





технологии выделения отдельных структурообразователей довольно сложны и экологически неблагоприятны.

В определенной степени проблема сырьевых ресурсов структурообразователей полисахаридной и белковой природы может быть решена использованием гидробионтов. Применение гидробионтов для производства структурообразователей позволит расширить их ассортимент.

Анализ свойств многих тканей гидробионтов показывает, что являясь ценными в пищевом отношении, они, будучи включенными в рецептуры вновь создаваемых изделий, одновременно обогащают их необходимыми компонентами и обеспечивают заданные структурные свойства.

В этой связи, исследование структурообразователей из гидробионтов, как изолированных, так и находящихся в сырье или композиционных составах, является актуальной задачей. Представляется возможным разработать из гидробионтов, на основе полученных научных и экспериментальных данных, ряд технологий продуктов с заданными реологическими и физико-химическими свойствами.

Цель и задачи исследований. Целью работы является научное и экспериментальное обоснование технологии продуктов с регулируемыми реологическими и органолептическими свойствами на основе структурообразователей из гидробионтов.

Достижение поставленной цели исследования возможно при решении следующих задач:

- исследование природных полимеров хитозана, агара и желатина, как изолированных структурообразователей широкого спектра действия;
- исследование структурообразующих свойств нативных тканей рыб и водорослей;
- изучение структурообразующих свойств рыбных гидролизатов и бульонов и обоснование технологии их получения из коллагенсодержащих тканей гидробионтов;

- исследование эмульгирующих свойств структурных белков рыбного фарша сурими;

- разработка принципов подбора компонентов композиционных структурообразователей целенаправленного действия и обоснование качественного и количественного их состава;

- обоснование частных технологий продуктов заданной структуры из гидробионтов:

- формованных (связующее вещество - хитозан);

- эмульсионных (эмульгатор - композиционный);

- коагулированных эмульсий (эмульгатор и загуститель - сурими);

- желированных эмульсий (эмульгатор и студнеобразователь - композиционный);

- кормовой белково-растительной муки (загуститель - морская капуста);

- на основании результатов научных и экспериментальных исследований разработать нормативно-техническую документацию на новые продукты заданной структуры.

Научная новизна работы. Сформулирована концепция получения продуктов заданной структуры с использованием изолированных полисахаридов и белков, нативных тканей гидробионтов и продуктов их переработки, а также композиционных структурообразователей.

Научно обоснована и экспериментально подтверждена возможность направленного регулирования функциональных свойств структурообразователей посредством механического, химического и ферментативного воздействия. Выявлены математические зависимости между параметрами процесса приготовления растворов хитозана и их реологическими свойствами.

Предложены научные принципы подбора компонентов композиционных структурообразователей целенаправленного действия, проявляющих соответствующие функциональные свойства. Экспериментально обоснован



качественный и количественный состав композиционных структурообразователей. Выявлена высокая термостабильность эмульсий на основе композиционного структурообразователя рыбный бульон - морская капуста, обосновывающая их использование в производстве стерилизованных консервов.

Разработана классификация структурообразователей, учитывающая отличительные признаки: химическую природу, степень изолирования, состав композиций структурообразователей и происхождение сырья, содержащего структурообразователи.

Теоретически и экспериментально обоснованы направления применения структурообразователей в зависимости от их функциональных свойств в технологии продуктов заданной структуры. Исследован во времени механизм образования структуры формованных продуктов с хитозаном, установлена роль процесса замораживания как фактора, ускоряющего образование прочного лиотропного геля.

Практическая значимость работы. На основе анализа и обобщения результатов научных и экспериментальных исследований разработаны и предложены:

- новые технологии производства продуктов с заданными структурными свойствами, новизна технических решений которых подтверждена девятью авторскими свидетельствами и патентом РФ;

- технологии регулирования функциональных свойств структурообразователей из гидробионтов;

- рекомендации по использованию отходов от переработки гидробионтов: коллагенсодержащих тканей рыб (кожа, кости, плавники, головы), бланшированных и подпрессованных бульонов, хитинсодержащих тканей ракообразных, альгинатсодержащих тканей ламинарии (верхушки, ризоиды, слоевища с обрастателями и т.д.);

- рекомендации по использованию структурообразователей из гидробионтов для регулирования реологических и физических свойств гелей, эмульсий и пен.

Реализация результатов исследования. Разработаны и утверждены технические условия и технологические инструкции на производство следующих видов продуктов: ТУ 15-01 1604-91, ТИ 404-91 "Изделие кулинарное "Творога белковые"; ТУ 15 01 1555-90, ТИ 404-90 "Соуса типа майонезов"; ТУ 15 01 1528-90, ТИ 370-90 "Майонезы"; ТУ 15 01 1665-92, ТИ 491-92 "Крем-соуса"; ТУ 15-01 1621-92, ТИ 461-92 "Консервы рыбные "Минтай в майонезных соусах"; ТУ 15-01 1532-90, ТИ 379-90 "Консервы рыбные "Рыба обжаренная в майонезе"; ТУ 15-01 1533-90, ТИ 387-90 "Консервы "Майонезы рыбные"; ТУ 15 01 1523-94, ТИ 365-89 "Изделие кулинарное "Морепродукты в крем-соусах"; ТУ 15-01 1677-94, ТИ 501-94 "Пресервы "Морепродукты в майонезных соусах", ТУ 15-01 1134-90, ТИ 148-90 "Эмульсия кормовая"; ТУ 15-16-36-94 "Хитозан пищевой".

Технологии производства указанных видов продуктов внедрены на Базе сейнерного флота им. Надибаидзе, в научно-производственной фирме "Агро", Российско-японском технологическом центре, АО Артемовский мясоперерабатывающий завод. Экономический эффект от внедрения, рассчитанный на 1 кг готовой продукции, составил при производстве: соусов типа майонеза-2,86 руб (в ценах 1990 г.); кормовых эмульсий-3,7 руб (в ценах 1990 г.); белковых творогов-420 руб; крем- желе- 530 руб. В 1995 году продолжается промышленный выпуск соусов типа майонеза, крем-желе, белковых творогов, кормовых эмульсий.

Результаты работы использованы в учебном процессе технологического факультета Дальрыбвтуза, при разработке лекционных курсов, учебных пособий, методических указаний к лабораторным и практическим занятиям.

Апробация работы. Материалы диссертации доложены на: Всесоюзной научной конференции "Проблемы влияния тепловой обработки на пищевую ценность продуктов питания" (Харьков, 1981), Всесоюзной научно-технической конференции "Теоретические и практические аспекты применения методов инженерной физико-технической механики с целью совершенствования и интенсификации технологических процессов пищевых производств" (Москва, 1982); IV Всесоюзной конференции "Мировой океан" (Владивосток, 1983); I Всесоюзной



научно-технической конференции по производству и использованию хитина и хитозана из панциря крыля и других ракообразных (Владивосток, 1983); Всесоюзной конференции "Проблемы индустриализации общественного питания страны" (Харьков, 1984); Второй Всесоюзной научно-технической конференции "Разработка процесса получения комбинированных продуктов питания (технология, аппаратурное оформление, оптимизация)" (Москва, 1984); Всесоюзном совещании (Владивосток, 1985); Научно-технической конференции "Пути экономии ресурсов при технологической обработке рыбы и рыбопродуктов", (Калининград, 1987); Всесоюзном совещании "Биологически активные вещества при комплексной утилизации гидробионтов" (Владивосток, 1988); Всесоюзной научно-технической конференции "Пути развития науки и техники в мясной и молочной промышленности" (Углич, 1988); Всесоюзной научно-технической конференции (Владивосток, 1989); Всесоюзном семинаре "Теория и практика регулирования качества соленой и копченой рыбной продукции (Владивосток, 1989); Всесоюзной конференции "Теоретические и практические аспекты применения инженерной физико-химической механики с целью совершенствования и интенсификации технологических процессов пищевых продуктов" (Москва, 1990); Третьей Всесоюзной конференции "Совершенствование производства хитина и хитозана из панцирьсодержащих отходов крыля и пути их использования (Москва, 1991); International conference on processing sea products (Moscow, 1993); а также на заседаниях кафедры технологии продуктов питания и ученых советах Дальрыбвтуза (1978–1994 гг).

Разработанные образцы продукции экспонировались на Международной выставке "Инрыбпром-90", где были отмечены Почетной грамотой.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликованы 62 печатные работы, из них 2 монографии, 2 учебных пособия для студентов специальности "Технология рыбы и рыбных продуктов", 9 авторских свидетельств, 1 патент РФ.

**Объем и структура.** Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов, списка использованной литературы и приложений. Работа изложена на 342 стр.,

включая 74 таблицы, 50 рисунков, 305 литературных источников. Приложения содержат 46 стр.

В приложениях приведены список нормативно-технической документации, разработанной и утвержденной в результате научно-исследовательских работ, документы о производственных выпусках продукции с применением структурообразователей, медико-биологические заключения о возможности применения структурообразователей в пищевом или кормовом назначении, протоколы дегустационных совещаний, документы об экономической эффективности.

#### СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность работы.

**В первой главе** "Научные и практические предпосылки создания рациональных технологий на основе структурообразователей из гидробионтов" анализируются современные методы регулирования структуры продуктов, разработанные Большаковым А.С., Браудо Е.Е., Диановой В.Т., Измайловой В.Н., Козиным Н.И., Рехиной Н.И., Роговым И.А., Сафроновой Т.М., Толстогузовым В.Б., Шмидт А.А., Garncarek B., Kinoshita M. и др. Показана необходимость использования специальных веществ-структурообразователей для придания продуктам заданных реологических свойств.

Структурообразователи обладают рядом функциональных свойств: эмульгаторов и пенообразователей (снижают поверхностное натяжение на границе раздела фаз и образуют адсорбционные слои), загустителей (повышают вязкость систем), студнеобразователей (формируют трехмерную систему геля), связующих веществ (проявляют адгезию) и т.д. Механизм формирования структуры продуктов рассматривается как образование термотропного, ионотропного или лиотропного геля. Консистенция, реологические и физические свойства продуктов регулируются путем подбора того или иного структурообразователя, а также воздействием соответствующих технологических режимов (температура, рН среды, модификация и др.). Анализ данной литературы позволил сделать заключение о возможности применения в качестве структурообразователей как изолированных белков и полисахаридов, так и нативных тканей гидробионтов, продуктов их переработки и композиционных структурообразователей.



Обосновывается возможность повышения пищевого использования рыбного сырья за счет применения рыбных отходов (кожа, головы, плавники, хребтовые кости) после термической обработки в водных средах или ферментализации.

В заключение приводится обоснование необходимости расширения базы структурообразователей из гидробионтов, разработки научных и методологических принципов рациональных технологий продуктов с их использованием.

Во второй главе "Объекты и методы исследований" представлена схема методологического подхода к проведению исследований, иллюстрирующая взаимосвязь основных этапов работы, характеристики объектов исследований на каждом этапе и методы исследований (рис. 1).

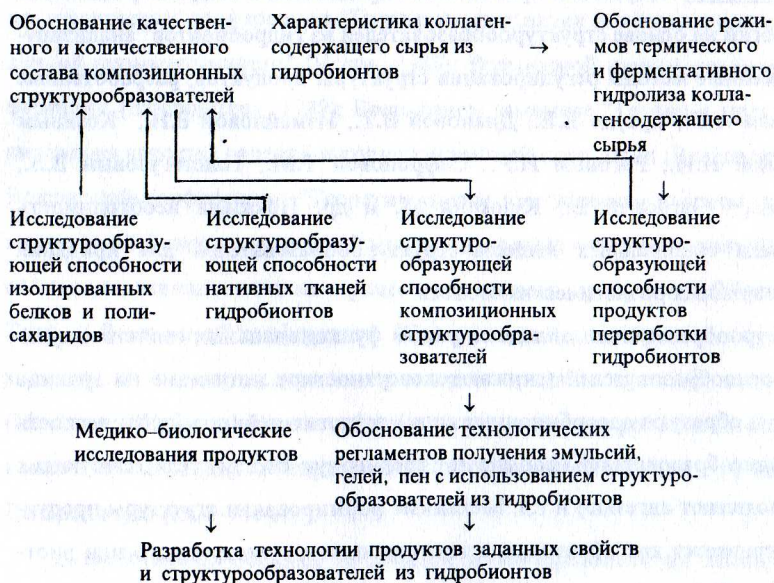


Рис. 1. Схема проведения исследований

Методологический подход к научному и экспериментальному обоснованию технологии продуктов с регулируемой структурой состоял в следующем:

– поиске структурообразователей из гидробионтов, приемлемых для регулирования реологических свойств продуктов;

– обосновании технологических регламентов использования структурообразователей из гидробионтов для получения эмульсий, гелей и пен;

– разработке рациональных технологий продуктов заданных реологических свойств с использованием структурообразователей из гидробионтов;

– медико-биологических исследованиях новых продуктов, практической проверке и реализации разработанных технологий на производстве.

В качестве изолированных структурообразователей использовались хитозан, агар, желатин. Использование хитозана обусловлено малоизученностью его структурообразующих свойств а также наличием сырьевой базы для получения его из отходов переработки ракообразных. Исследование эмульгирующих свойств агара и желатина обусловлено их участием в разработке композиционных структурообразователей.

В качестве нативных тканей гидробионтов использовали морскую капусту, как источник альгиновых кислот, и мышечную ткань рыбы, как компонент, содержащий высокофункциональные белки. Кроме того, в качестве белковых компонентов гидробионтов объектами исследований были технологические жидкости-бульоны, ферментные и кислотно-щелочные гидролизаты, а также фарш сурими.

При обосновании качественного состава композиционных структурообразователей учитывались функциональные свойства отдельно взятых компонентов, например, эмульгаторов и загустителей. Известно, что вследствие своей химической природы, в роли эмульгаторов чаще выступают белковые структурообразователи, а загустителей – полисахаридные (Sherman, 1979; Anderson, 1983). Поэтому объектами исследования являлись следующие композиции: рыбный бульон-хитозан; рыбный бульон-морская капуста; ферментный гидролизат-морская капуста; рыбный бульон-агар; агар-желатин; рыбный бульон-агар-желатин. Принимая во внимание недостаточность исследования систем, состоящих из анионного и катионного полисахаридов, а также из двух различных белков, проводилось изучение таких композиционных структурообразователей как хитозан-агар, рыбный бульон-желатин.



При разработке технологии продуктов с заданной структурой устанавливали рациональные концентрации структурообразователей, а также способы регулирования их функциональных свойств: комбинированием, воздействием температуры и электролитами, изменением рН среды и продолжительности обработки, варьированием соотношения водной и жировой фаз, степени диспергирования. Исследование структурообразующей способности веществ и материалов проводилось путем применения комплекса методов, определяющих эмульгирующую, пенообразующую, связующую способности, а также степень проявления свойств загустителей и студнеобразователей.

На основании экспериментально подтвержденных способов регулирования структуры разрабатывались технологии пищевых или кормовых продуктов, которые исследовались химическими, физическими, реологическими, спектральными, хроматографическими, микроскопическими, биологическими, органолептическими методами с целью определения их соответствия заданным критериям качества, установления сроков хранения, определения питательной ценности и безвредности. Разработанные технологии испытывались в промышленных условиях, на производство новых видов продуктов утверждалась нормативно-техническая документация.

В работе применяли методы математического планирования эксперимента, статистической и графоаналитической обработки опытных данных. Для этих целей использовали персональный компьютер IBM PC/AT с привлечением типового программного материала. Достоверность данных достигалась планированием количества экспериментов, необходимых и достаточных для достижения надежности в технологических разработках  $R = 0,85-0,90$ , в научных экспериментах –  $R=0,90-0,95$  при доверительном интервале  $\Delta = (\pm 10\%)$ .

В третьей главе "Исследование структурообразующей способности изолированных структурообразователей" приведены данные по изучению связующей, эмульгирующей и загущающей способности хитозана, полученного из панциря ракообразных.

Способность хитозана растворяться в кислотах предполагает использование этого полисахарида в качестве структурообразователя; важным и в то же время недостаточно исследованным этапом в технологии применения хитозана является процесс растворения.

Установлена математическая зависимость продолжительности растворения хитозана в органической кислоте (на примере уксусной), от ее концентрации и содержания полимера в растворе. Уравнение регрессии данной зависимости имеет вид:

$$Y = 40 + 7,5 X_1 - 12,5 X_2, \text{ где} \quad (1)$$

Y – продолжительность растворения, мин;  
 $X_1$  – концентрация хитозана в растворе, %;  
 $X_2$  – концентрация уксусной кислоты в растворе, %.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что с увеличением содержания полимера при постоянной концентрации растворителя продолжительность растворения хитозана увеличивается, а с ростом концентрации растворителя (верхний уровень в матрице планирования – 2,0 %) – уменьшается.

Показано, что каждой концентрации кислоты соответствует максимальное количество хитозана, способное к ионному растворению в ней. Например, получить 12%-ный раствор хитозана можно, используя раствор уксусной кислоты не ниже 2%-ной концентрации. Рост содержания хитозана в растворе сдвигает рН к значениям, характерным для нейтральной среды, так как благодаря наличию аминогрупп хитозан проявляет свойства слабого основания.

Реологические свойства растворов хитозана, как большинства высокомолекулярных веществ, зависят от концентрации биополимера, продолжительности выдержки, температуры и других факторов.

Как показывают данные рис. 2, вязкость и предельное напряжение сдвига растворов хитозана увеличиваются с ростом концентрации полимера, что объясняется достижением определенной концентрации, при которой макромолекулы хитозана не могут рассматриваться как независимые кинетические единицы и перемещение одной из них ведет к изменению пространственного положения других, вызывая увеличение вязкостных характеристик системы.



Установлено, что при использовании в технологических процессах растворов полимеров важное значение имеет стабильность их реологических свойств в зависимости от времени хранения и температуры.

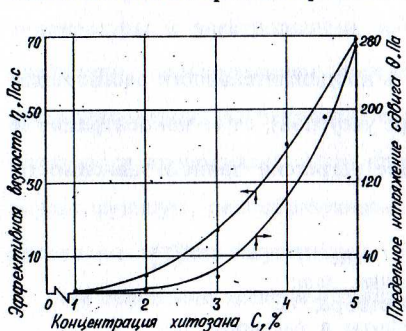


Рис. 2. Влияние концентрации хитозана на вязкость и предельное напряжение сдвига его растворов.

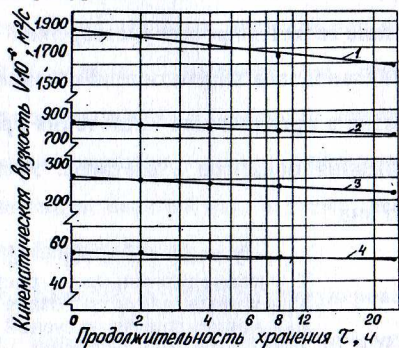


Рис. 3. Зависимость кинематической вязкости растворов хитозана от продолжительности хранения: 1 – 2%-ный; 2 – 1,5%-ный; 3 – 1%-ный; 4 – 0,5%-ный раствор хитозана.

Показано, что при хранении вязкость растворов хитозана уменьшается (рис. 3), поэтому в технологических процессах рекомендуется использовать его свежеприготовленные растворы. Наибольшая скорость снижения вязкости (в среднем на 10,6%) наблюдается в первые 4ч хранения, что вероятно связано с изменениями формы и размеров макромолекул, а также образованием и распадом их ассоциатов. Зависимость вязкости раствора хитозана от продолжительности хранения аппроксимируется в уравнение:

$$\nu = n \cdot \tau^{-m}, \text{ где} \quad (2)$$

$\nu$  – кинематическая вязкость,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  
 $\tau$  – продолжительность хранения, ч;  
 $n$  и  $m$  – коэффициенты, зависящие от концентрации хитозана.

Вязкость растворов хитозана с увеличением температуры уменьшается (рис. 4), особенно интенсивно при температурах 20 – 60°C, когда она снижается на 65 – 80% от первоначального значения. Зависимость вязкости  $\nu$  растворов хитозана от температуры  $T$  аппроксимируется в уравнение:

$$\nu = p T^{-k} \quad (3)$$

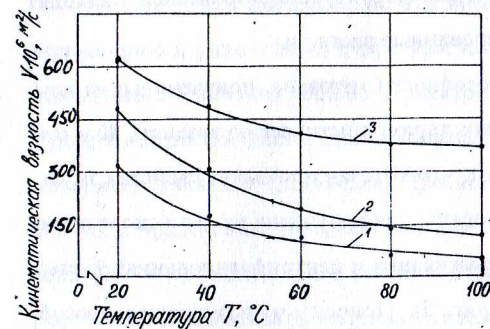


Рис. 4. Влияние температуры на вязкость растворов хитозана: 1 – 1%-ный; 2 – 1,5%-ный; 3 – 2%-ный раствор хитозана.

Значения коэффициентов в уравнениях (2) и (3) определяются концентрацией хитозана и приведены в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость значений коэффициентов от концентрации хитозана

Концентрация хитозана, %	n	m	$p \cdot 10^{-3}$	k
0,5	53,7	0,032	5,3	1,42
1,0	251,2	0,045	34,7	1,62
1,5	849,2	0,051	151,1	1,71

Одной из важных характеристик структурообразователей является связующая способность, о степени проявления которой можно судить по величине адгезии. Исследования показали, что растворы хитозана проявляют адгезионную способность, которая увеличивается с ростом концентрации полимера в соответствии с зависимостью, описываемой уравнением:

$$\Psi = 2,86 e^c, \text{ где} \quad (4)$$

$\Psi$  – величина адгезии растворов хитозана к металлу и оргстеклу,  $\text{Н}/\text{м}^2$ ;  
 $c$  – концентрация хитозана в растворе, %.

Проявление растворами хитозана адгезионной способности, вероятно, связано с наличием в его макромолекулах функциональных аминных и гидроксильных групп.

Нами предложена классификация растворов хитозана в зависимости от их концентрации: растворы, содержащие хитозан в количестве менее 2% отнесены к низкоконцентрированным; от 2 до 5% – среднеконцентрированным; более 5% –



высококонцентрированным. В качестве структурообразователей находят применение низко- и среднеконцентрированные растворы.

Исследование эмульгирующей способности хитозана, полученного из панциря антарктического криля и имеющего характеристическую вязкость 40 и степень деацетилирования 85%, показывает, что хитозан проявляет свойства эмульгатора и загустителя, которые использованы для получения на его основе очень стойких (не расслаиваются после замораживания и центрифугирования), густых эмульсий прямого типа масло-вода (рис. 5). Причем эмульгирующая способность хитозана проявляется при определенной его концентрации, температуре и рН среды. Установлено, что эмульсии с содержанием хитозана не менее 0,5% стабильны после центрифугирования, нагревания и замораживания, если при эмульгировании поддерживается температура 90–100°C и рН среды не выше 4,12. Вязкостные характеристики эмульсий возрастают с увеличением концентрации в них хитозана, что свидетельствует о проявлении им свойств загустителя.

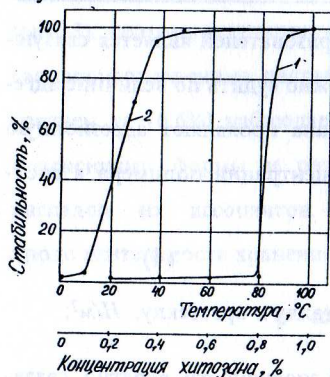


Рис. 5. Зависимость стабильности эмульсий от температуры эмульгирования (1) и концентрации хитозана (2)

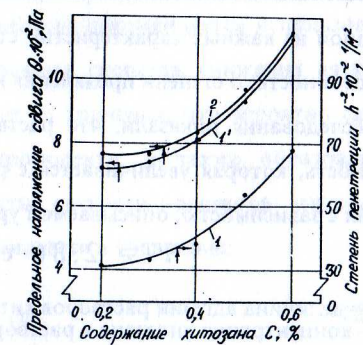


Рис. 6. Зависимость реологических свойств мяса криля от содержания хитозана: 1 и 1' — масса без поваренной соли и растительного масла; 2 — то же с добавлением растительного масла и поваренной соли.

На основании полученных данных о высокой вязкости и адгезионной способности растворов хитозана, сделано заключение, что они могут выступать в роли загустителей и связующих веществ при введении их в рыбные продукты.

Данные рис.6 показывают, что внесение растворов хитозана приводит к уплотнению и упрочнению структуры материала, приданию ему монолитности. Исследование влияния сильного электролита — хлорида натрия и пластифицирующего вещества — растительного масла на реологические свойства формуемого материала показало следующее. При концентрации хитозана от 0,20 до 0,35% значения предельного напряжения сдвига мяса криля, содержащего поваренную соль (0,5%) и растительное масло (2,0%), увеличиваются (рис. 6, кривая 2). С ростом доли хитозана в материале влияние хлорида натрия и растительного масла на реологические свойства продукта уменьшается и при концентрации 0,40% оно незначительно.

Исследования показали, что липкость продукта при внесении в него раствора хитозана возрастает, причем это характерно для материалов различной влажности и дисперсности (гранулы крилевого мяса, рыбный фарш, рыбная мука). Растворы хитозана, проявляя свойства связующего вещества, оказывают положительное действие на влагоудерживающую способность (ВУС) рыбного фарша и мяса криля, возрастающее с увеличением концентрации хитозана в материале. При хранении рыбного фарша и крилевого мяса с хитозаном в замороженном виде их ВУС изменяется незначительно.

Поскольку в нашей стране хитозан как компонент пищевых продуктов пока что не применялся, проведена его гигиеническая оценка в условиях длительного (11 мес) эксперимента. Установлено, что хитозан в количестве 0,35% (на сухое вещество) не вызывает каких-либо изменений, свидетельствующих о его неблагоприятном влиянии на различные функции, системы и органы животных. Выявлено, что он обладает липотропными свойствами, о чем свидетельствуют исследования липидного обмена, в частности, соотношения фосфолипидов и холестерина крови, а также соотношение липидных и азотистых фракций в печени. Полученные результаты обосновали положительное заключение о возможности использования хитозана в производстве пищевых продуктов, в том числе — диетического назначения.



Таким образом, изменение структурных свойств материала (сдвиговых, липкости, ВУС, плотности) при введении в него растворов хитозана определяет возможность применения этого полимера в качестве связующего вещества в технологии рыбных продуктов, в частности, при производстве формованных изделий. Проявление хитозаном способности эмульгатора и загустителя обуславливают его использование при изготовлении стабильных эмульсионных систем. Полученные данные по исследованию структурообразующих свойств хитозана и его гигиенической оценке послужили основанием для разработки и утверждения ТУ 15-16-36-94 "Хитозан пищевой".

Исследование структурообразующих свойств агара и желатина показало, что при определенных концентрациях они успешно выступают в роли загустителей и студнеобразователей, что может найти отражение при разработке технологии желированных эмульсионных систем с использованием композиционных структурообразователей.

В четвертой главе "Исследование структурообразующей способности тканей гидробионтов и продуктов их переработки" определяется возможность регулирования реологических свойств продуктов путем применения не только изолированных структурообразователей, но и нативных материалов, а также технологических сред, в состав которых входят белки или полисахариды.

Исследование структурообразующей способности морской капусты показало, что она является эффективным загустителем и связующим веществом. Рекомендуемое количество морской капусты, обеспечивающее заданные структурные свойства (ВУС, выход фарша после термообработки, предельное напряжение сдвига) и высокие органолептические показатели фаршевым системам составляет 5–20% к массе смеси.

Гелеобразующая способность рыбного фарша зависит от вида рыбы (Быков, 1987; Рехина, 1983; Nishimoto, 1987), поэтому можно предположить, что и эмульгирующие свойства тканей различных видов рыб будут отличаться.

В табл.2 приведены экспериментальные данные исследования структурных свойств эмульсий (соотношение фаз 1 : 1), содержащих сырую мышечную ткань различных видов рыб в количестве 30%.

Таблица 2  
Химический состав, ВУС и эмульгирующая способность белков мышечной ткани различных видов рыб

Вид сырья	Содержание, % липиды	белок	ВУС, %	Вязкость эмульсии, Па • с	Стабильность эмульсии, %
Минтай	0,4	15,9	83,5	1,0	100
Камбала	2,4	16,3	82,9	1,1	100
Сельдь тихоокеанская	8,9	16,8	90,0	1,2	100
Терпуг	4,6	17,3	86,1	1,2	100
Навага	1,4	17,7	84,3	1,1	100

Данные табл.2 показывают, что сырая мышечная ткань исследуемых видов рыб проявляет высокую эмульгирующую способность (абсолютная стабильность 100%); причем, замечена определенная взаимосвязь между вязкостью эмульсий и ВУС ткани : чем выше последняя, тем больше показатель вязкости. Способность сырой мышечной ткани повышать вязкость эмульсионных систем свидетельствует о проявлении ею свойств загустителя.

Органолептическая оценка эмульсий с мышечной тканью различных видов рыб не одинакова и связана, вероятно, с индивидуальными особенностями их химического состава. Наиболее высокими органолептическими показателями обладают эмульсии на основе ткани минтая и наваги. Эмульсии с мышечной тканью сельди имеют темно-серый цвет, а терпуга и камбалы светло-серый. Высокое содержание липидов в мышечной ткани сельди (8,9%) обуславливает появление в эмульсиях признаков окисления при непродолжительном хранении.

Установлено, что эмульгирующая способность мышечной ткани рыб зависит от степени денатурации белков, причиной которой может быть обработка, в условиях низких или высоких температур.

Стабильность эмульсий, содержащих в качестве структурообразователя сырую мышечную ткань, зависит не только от способа ее предварительной обработки, но и соотношения водной и масляной фаз, так как известно, что для



каждой концентрации эмульгатора существует оптимальное соотношение между водой и маслом при условии неизменности режима эмульгирования (Шмидт, 1976; Шерман, 1972). Исследования показали, что наибольшей стабильностью обладают системы, содержащие 45–55% масла (количество мышечной ткани–15%).

Исследовалась структурообразующая способность продуктов переработки тканей гидробионтов: рыбных бульонов, ферментных гидролизатов, фарша сурими. На первом этапе определялось содержание коллагеноподобных белков в различных видах рыбных тканей некоторых промысловых объектов Тихого океана (табл.3).

Таблица 3

Содержание коллагена в различных видах тканей рыб, %

Название рыбы	Вид ткани			
	мышечная	кожа	плавники	хребтовая кость
Камбала	0,55–1,78 8,67–9,47	16,10–17,71 56,69–62,21	6,88–9,77 28,23–30,52	4,44–5,94 16,63–19,76
Треска	2,94–3,27 15,12–15,84	13,49–13,93 51,27–53,80	9,49–10,82 35,72–35,80	7,63–8,49 22,80–23,63
Навага	1,05–1,50 5,15–5,39	14,10–15,93 49,08–53,80	8,82–8,99 26,53–27,55	6,94–7,28 20,17–23,34
Минтай	4,38–3,00 22,69–23,59	19,70–20,09 66,70–65,41	10,32–10,98 39,91–37,53	3,89–5,02 19,91–22,30

Примечание: числитель – пределы колебаний во влажном материале, знаменатель – то же в пересчете на сухое вещество.

Полученные данные свидетельствуют о том, что отходы, образующиеся при производстве рыбного филе или фарша, можно рассматривать как коллаген-содержащее сырье: так, содержание коллагена в сухом остатке кожи рыб находится в пределах 49,1–60,7%; в мышцах рыб коллагена содержится значительно меньше – 8,8–15,8%. Предположительно, часть коллагена в виде желатиноподобных веществ переходит в бланшировочные бульоны, поэтому исследовались их поверхностные характеристики, в частности коэффициент поверхностного натяжения  $\alpha$ , и эмульгирующие свойства (табл.4).

На основании полученных данных можно полагать, что рыбные бульоны проявляют поверхностную активность, величина которой зависит от содержания

в них сухих веществ и температуры. Так, чем выше содержание сухих веществ, которые представлены, по-видимому, в основном белковыми веществами, тем меньше  $\alpha$ . Например,  $\alpha$  уменьшается от  $19,5 \cdot 10^{-3}$  до  $9,5 \cdot 10^{-3}$  Н/м при повышении содержания сухих веществ в бульоне от 2,0 до 7,6% соответственно.

Таблица 4  
Влияние содержания сухих веществ в рыбных бульонах на их  $\alpha$  и стабильность эмульсий

Содержание сухих веществ, %	Стабильность эмульсии, %	$\alpha \cdot 10^3$ Н/м при температуре °С		
		18	40	60
2,00	0	19,5	17,1	14,6
3,80*	43	14,6	11,6	7,2
6,03	55	12,2	10,4	8,4
7,63	69	9,7	8,0	6,8

Примечание: \* – бланшировочный бульон минтая.

С повышением температуры  $\alpha$  снижается, причем это характерно для рыбных бульонов, содержащих как сравнительно небольшое количество сухих веществ (2,0%), так и для достаточно концентрированных бульонов (7,63%). Проявляя поверхностную активность рыбные бульоны, как следует из данных табл.5, способны образовывать эмульсии, стабильность которых, так же как и  $\alpha$ , зависит от концентрации сухих веществ. Полученные данные обосновывают возможность использования рыбных бульонов в качестве поверхностно-активных сред при изготовлении пенообразных и эмульсионных продуктов.

Таблица 5  
Физико-химические показатели рыбных бульонов и эмульсий на их основе

Содержание в бульонах, %				Сумма аминокислот,* мг/100г бульона	Вяз-кость бульонов, $10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$	Плот-ность бульонов, кг/м <sup>3</sup>	Ста-биль-ность эмуль-сий, %
сухих веществ	липидов	мине-раль-ных веществ	белко-вых веществ				
4,7	0,36	0,59	2,75	0,4135	1,98	1014	61
3,4	0,34	0,33	2,13	0,1678	1,89	1011	42
2,8	0,28	0,30	1,06	0,1146	1,23	1006	25
1,9	0,18	0,29	0,94	0,1214	1,13	1005	19

Примечание: \* – сумма глицина, пролина и оксипролина.



Из данных табл.5 следует, что с увеличением содержания в бульонах белковых веществ возрастают их вязкость и плотность, а также стабильность эмульсий, полученных на их основе. Эмульгирующая способность бульонов объясняется переходом в них желатиноподобных веществ, образующихся при частичном тепловом гидролизе белков соединительной ткани кожи, плавников, костей и других тканей рыбы. Так, с повышением в бульонах количества продуктов гидролиза коллагена (сумма аминокислот глицина, пролина и оксипролина) возрастает стабильность эмульсий.

Установлено, что рыбные бульоны проявляют тем большую пенообразующую способность, чем выше содержание в них сухих веществ. На основании полученных экспериментальных данных предложено классифицировать бульоны в зависимости от содержания сухих веществ на низкоконцентрированные—до 4%; среднеконцентрированные—4-10% и высококонцентрированные—более 10% сухих веществ. Показано, что используя бульон одной концентрации, можно получать различные объемы пены, варьируя продолжительностью пенообразования. Например, пенообразующая способность 6%-ного бульона при продолжительности пенообразования 5с составляет 50%, при 30с—215%. Это свидетельствует о том, что за счет увеличения продолжительности пенообразования можно получать пенообразные продукты, используя малоцентрированные или средней концентрации бульоны.

Учитывая наличие в бульонах продуктов гидролиза коллагена, исследовалась их способность образовывать студни в зависимости от концентрации желатиноподобных веществ и температуры (табл.6).

Таблица 6

Влияние концентрации желатиноподобных веществ в бульоне на температуры студнеобразования и плавления студня

Концентрация желатиноподобных веществ, %	Температура студнеобразования, °С	Температура плавления студня °С
5,11	0,3	1,8
5,96	0,6	2,3
6,88	0,8	2,9
7,15	1,1	3,7
7,38	1,5	4,3

Использовались бульоны, полученные при термообработке отходов от разделки минтая (кожа, плавники). Данные показывают, что с увеличением в бульонах концентрации желатиноподобных веществ возрастает температура студнеобразования и температура плавления студня.

Таким образом, перспективным направлением использования бульонов в качестве структурообразующих сред, на наш взгляд, является производство эмульсионных и пенообразных продуктов.

Данные по влиянию температуры на химический состав бульонов, полученных при варке отходов (наваги) в течение 1 ч и гидромодуле равном 1, приведены в табл.7.

Таблица 7

Химические показатели бульонов, полученных при термообработке отходов при различных температурах, %

Показатели	Температура, °С				
	40	60	80	100	120
Азот общий	<u>0,52</u> 11,33	<u>0,62</u> 12,35	<u>0,78</u> 13,09	<u>0,92</u> 13,49	<u>0,83</u> 13,53
Азот белковый	<u>0,28</u> 6,14	<u>0,38</u> 7,43	<u>0,51</u> 8,54	<u>0,68</u> 9,98	<u>0,50</u> 8,30
Желатиноподобные вещества	<u>0,27</u> 6,03	<u>0,35</u> 7,06	<u>0,48</u> 8,05	<u>0,61</u> 8,95	<u>0,50</u> 8,15
Липиды	<u>0,53</u> 12,06	<u>0,59</u> 11,74	<u>0,60</u> 10,06	<u>0,60</u> 8,78	<u>0,51</u> 8,22
Минеральные вещества	<u>0,59</u> 12,94	<u>0,62</u> 12,35	<u>0,71</u> 11,91	<u>0,68</u> 9,97	<u>0,55</u> 8,87
Сухие вещества	4,56	5,02	5,96	6,83	6,20

Примечание: числитель—содержание в расчете на влажный материал; знаменатель—то же на сухое вещество

Как видно, содержание азота общего, белкового, и желатиноподобных веществ в бульонах возрастает с увеличением температуры термообработки от 40 до 100°С. Однако при температуре 120°С эти показатели имеют тенденцию к понижению. Обращает на себя внимание взаимозависимость между азотом общим, белковым и азотом желатиноподобных веществ (рис.7).

С ростом температуры доля белкового азота постепенно увеличивается, достигая максимума 74% при 100°С. В то же время доля азота желатиноподоб-



ных веществ уже при 40°C достигает 95% и приблизительно на этом уровне держится при более высоких температурах. Следовательно более полное извлечение белковых веществ из коллагенсодержащего сырья имеет место при температуре около 100°C, при этом основная масса желатиноподобных веществ экстрагируется в бульон уже при температуре около 40°C.

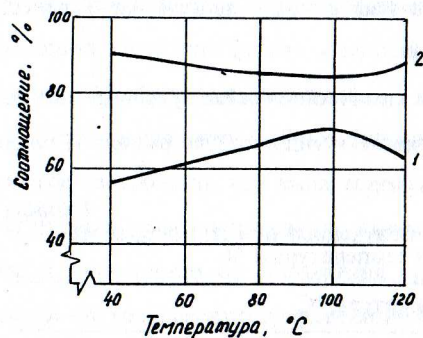


Рис. 7. Соотношение между общим азотом и белковым (кривая 1) и азотом желатиноподобных веществ и белковым азотом (кривая 2).

Установлено, что наибольшей эмульгирующей активностью обладает бульон, полученный при температуре 100°C; при его использовании образуется наиболее стабильная и вязкая эмульсия. Бульоны, полученные при 120°C, и эмульсии на их основе имеют нежелательные для пищевых продуктов органолептические характеристики.

Таким образом, принимая во внимание химические показатели бульонов, полученных при разных температурах, и органолептические и структурные характеристики эмульсий, приготовленных с их использованием, считаем целесообразным процесс термообработки отходов вести при температуре 100°C.

Полученные при термообработке различных видов тканей минтая бульоны исследовались как технологические среды для получения эмульсионных систем.

Абсолютной стабильностью обладают эмульсии, полученные с использованием бульонов, приготовленных при термообработке кожи минтая и содержащих 11,9% сухих веществ. С увеличением количества сухих и белковых веществ в бульоне растет такая важная для эмульсий характеристика, как вязкость. Причем самый вязкий бульон, а соответственно и эмульсия, получены при термообра-

ботке кожи минтая. Чем выше стабильность эмульсии, тем меньше степень ее дисперсности: эмульсии, стабильность которых менее 40% имеют средний диаметр жировых шариков 4,3 мкм, в случае 100%-ной стабильности средний диаметр шариков составляет 2,9 мкм. О взаимосвязи этих двух показателей можно судить по коэффициенту корреляции, который составляет 0,965. Наиболее приемлемыми для образования стабильных эмульсий являются концентрированные бульоны, сырьем для получения которых служат кожа, хребтовые кости и плавники рыбы.

Следующим этапом являлось исследование влияния продолжительности термообработки кожи и хребтовой кости минтая на химические и физические свойства бульонов. Установлено, что в пределах исследуемой продолжительности термообработки от 5 до 30 мин в бульон переходит от 2,4 до 6,9% белковых веществ. Помимо растворимых белковых веществ бульоны включают и азотистые вещества, входящие в состав взвесей, удаляемых фильтрованием, количество которых особенно велико в первые 15 минут термообработки (от 47,6 до 61,2% от содержания белка в исходных бульонах). При увеличении времени термической обработки количество белков нерастворимой фракции уменьшается и через 30 мин составляет 3,4% от белков в исходном бульоне. Эмульсии, полученные с использованием бульонов имеют стабильность в пределах 45–92% в зависимости от содержания белковых веществ.

При продолжительности термообработки от 5 до 30 мин глубоких гидролитических процессов в белковых структурах не происходит, так как образцы незначительно отличаются по составу растворимых белковых веществ. Они, в основном, представлены белками с молекулярной массой 1.800.000–2.000.000 Да. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что вначале (5–15 мин) в бульон переходят низкомолекулярные компоненты с молекулярной массой менее 200 Да, доля которых составляет 8,83–15,71%.

Увеличение продолжительности варки от 30 до 90 мин ведет к росту содержания сухих веществ в бульоне в среднем в 1,7 раза. Следует отметить, что чем



больше содержание кожи в сырье, используемом для варки, тем существеннее рост содержания сухих веществ в бульоне за одинаковое время термообработки. Например, при соотношении тканей кожа : кости (% к массе смеси) равном 70 : 30 за 60 мин в бульон переходит 15,4% сухих веществ, в то время как при соотношении 55 : 44 этот показатель составляет 13,2%.

Таким образом, для получения высококонцентрированных рыбных бульонов с содержанием сухих веществ не менее 12% и обладающих высокими эмульгирующими свойствами, необходимо в качестве сырья использовать кожу и хребтовые кости минтая в соотношении от 45 : 55 до 100 : 0 в зависимости от желаемой консистенции эмульсии. Наиболее приемлемыми для приготовления эмульсий являются бульоны, полученные при pH 6–7, причем отмечено, что в стабилизации эмульсионных систем важная роль принадлежит не только желатиноподобным веществам, но и другим водорастворимым белкам, экстрагированным в раствор.

Исследование структурообразующей способности гидролизатов, полученных ферментацией кожи минтая показало, что с увеличением концентрации ферментов и продолжительности ферментации структурообразующие характеристики гидролизатов возрастают, в частности, увеличиваются стойкость пены, эмульгирующая активность, стабильность и вязкость эмульсий. Рост структурообразующих свойств находится в пропорциональной зависимости от увеличения содержания сухих веществ в гидролизатах (табл. 8).

Таблица 8

Фермент	Изменение количества азотистых веществ в зависимости от условий ферментации, %	Продолжительность ферментации, ч	Содержание, %	
			сухих веществ	общего азота
Протосубтилин	0,2	2	2,1	0,66
		4	3,6	0,81
Мацеробациллин	0,02	2	2,9	0,58
		4	4,2	0,84
Щелочная протеаза	0,02	2	3,0	0,64
		4	6,9	0,95

Отмечается взаимосвязь между содержащимися в гидролизатах сухими веществами и общим азотом. Ферментные гидролизаты не менее чем через 4ч после начала ферментации приобретают эмульгирующую способность, достаточную для образования эмульсий, стабильных и имеющих требуемую консистенцию. Критерием приемлемости ферментных гидролизатов для получения стабильных эмульсий может быть такой показатель, как эмульгирующая активность. Гидролизаты с эмульгирующей активностью меньше 1,61 См/м не образуют стабильных эмульсий.

При обосновании способа получения эмульсий с использованием сурими определяли его оптимальные дозировки, исследовали влияние хлорида натрия, соотношения фаз на стабильность и реологические свойства эмульсионных систем. Установлено, что с увеличением содержания сурими стабильность и вязкость эмульсий возрастают и достигают максимального значения при внесении фарша в количестве 20%. Введение хлорида натрия в количестве 1–6% в эмульсионные системы мало влияет на эмульгирующие свойства сурими. Все эмульсии остаются устойчивыми к коалесценции, их стабильность равна 100%. Что касается вязкости эмульсий, то она возрастает с увеличением содержания в них хлорида натрия. Причем наиболее интенсивно это происходит в интервале концентрации соли 1–3,5%. Затем интенсивность роста вязкости с увеличением содержания соли замедляется (в интервале 4,0–4,5%) и, наконец, при достижении 5% и более прекращается.

При исследовании возможности получения маложирных эмульсий, включающих в качестве эмульгатора и загустителя фарш сурими (20%) установлено, что эмульсии, содержащие растительное масло в количестве 15% и более, имеют абсолютную стабильность (рис. 8). По мере повышения количества масла до 20% вязкость эмульсий возрастает. При дальнейшем увеличении содержания масла вязкость эмульсий несколько снижается, что связано, по-видимому, с различными значениями показателей вязкости рыбного фарша и растительного масла в отдельности. При увеличении количества масла оно может образовывать жир-



вые прослойки в сетчатой структуре геля, и выполнять роль пластифицирующего вещества.

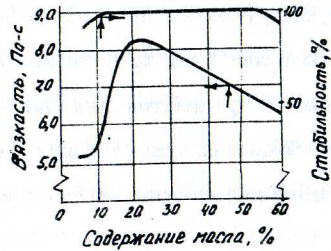


Рис. 8 Влияние содержания масла в эмульсиях на их стабильность и вязкость.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что сурими в количестве 20% и более может успешно выступать в роли эмульгатора и загустителя при получении стабильных эмульсионных систем, как с высоким (50%), так и с низким (15%) содержанием масляной фазы.

В пятой главе "Разработка композиционных структурообразователей из гидробионтов" представлено обоснование качественного и количественного состава композиций из отдельных полисахаридов и белков, тканей гидробионтов и продуктов их переработки.

Как свидетельствуют экспериментальные данные предыдущих глав, каждый структурообразователь проявляет свойственные ему функциональные свойства. При этом невозможно выделить какой-либо универсальный, который проявлял бы совокупные структурообразующие свойства. Вместе с тем при получении продуктов заданной структуры эффективным технологическим приемом является использование именно многофункциональных структурообразователей.

Исследовались свойства композиционного структурообразователя хитозан-агар с целью получения стабильных эмульсионных систем с коагуляционной тиксотропной структурой. Экспериментальные данные позволили рекомендовать совместное использование этих полисахаридов для получения эмульсий, обладающих высокой стабильностью (97–99%).

Исследование свойства композиционного структурообразователя рыбный бульон-хитозан показало, что стабильность эмульсий возрастает с увеличением

содержания хитозана и достигает абсолютного значения (100%) при концентрации полисахарида–0,25%, т.е. наполовину меньше, чем при использовании воды вместо бульона. Установлено, что эмульсии становятся стабильными и вязкими при содержании сухих веществ в бульонах 4,2% и выше. Кроме того, показано, что при использовании композиционного структурообразователя рыбный бульон – хитозан можно получать маложирные (20% масла) и низкокалорийные эмульсии, являющиеся основой для разработки диетических продуктов.

Для придания эмульсионным системам стабильной и вязкой структуры исследовалась возможность использования композиционного структурообразователя рыбный бульон – морская капуста. Выявлено, что стабильность, органолептические и реологические свойства эмульсий зависят от концентрации сухих веществ в бульонах и содержания морской капусты. Для получения стабильных эмульсий приемлемыми являются бульоны, содержащие не менее 3,4 % сухих веществ.

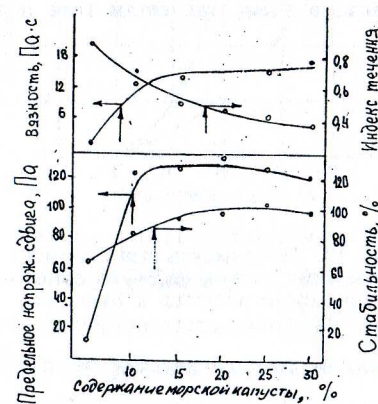


Рис. 9. Влияние содержания морской капусты на стабильность и реологические свойства эмульсий.

Из данных рис.9 видно, что стабильность эмульсий и реологические характеристики возрастают с увеличением содержания в них морской капусты и достигают максимального значения при внесении ее в количестве 15 – 20%.

Положительный технологический эффект имеет место при замене рыбного бульона ферментным гидролизатом. При этом, так же, как в случае с бульонами, структурные свойства эмульсий зависят от концентрации сухих веществ в гидро-



лизатах: стабильность и вязкость эмульсий возрастают с увеличением и концентрации. Для получения гидролизатов, обеспечивающих концентрацию сухих веществ, при которой эмульсии имеют абсолютную стабильность и высокую вязкость, рекомендуется проводить 40–60-минутную обработку кожи минтая при температуре 50°C ферментами, взятыми в соответствующем количестве: протосубтилин Г20Х–0,15–0,20%; мацеробациллин ГЗХ и щелочная протеаза–0,015–0,020% к массе.

Исследование свойств композиционного структурообразователя, состоящего из рыбного бульона и агар, показало, что при постоянной концентрации сухих веществ в бульоне (3,6 %) стабильность и предельное напряжение сдвига эмульсионных систем зависят от содержания агара. При увеличении в эмульсии содержания полисахарида возрастает их стабильность и реологические свойства. Абсолютная стабильность системы достигается при содержании агара 0,3%, когда он, проявляя присущие ему свойства загустителя и студнеобразователя, фиксирует стабилизированные шарики масла в элементах сетки геля и тем самым препятствует коалесценции.

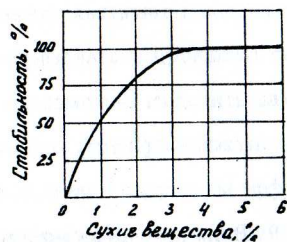


Рис. 10. Зависимость стабильности эмульсий с агаром (0,3%) от концентрации сухих веществ в бульоне.

Другим, определяющим структуру эмульсий, технологическим параметром является количество белковых веществ в бульонах. Малое содержание белковых веществ не может обеспечить во-первых, получение мелкодисперсной эмульсионной системы, во-вторых, формирование прочных адсорбционных оболочек на границе раздела фаз. Только при концентрации сухих веществ в бульоне 3,6% и более (рис.10.) белковых компонентов достаточно для облегчения эмульгирования масла в воде и создания защитных оболочек в межфазном слое.

Проведенные исследования показали, что структурные свойства эмульсий зависят не только от количественных характеристик композиционного структурообразователя, но и от температуры эмульгирования. Установлено, что максимальная стабильность эмульсий достигается при проведении процесса эмульгирования при температуре выше 80°C, когда снижается вязкость системы, возрастает агрегативная активность молекул, в результате происходит более мелкое и равномерное распределение частичек масла в бульоне.

Структурообразующие свойства композиционного структурообразователя рыбный бульон–агар–желатин исследовались с целью получения стабильных, маложирных, студнеобразных эмульсии. При их изготовлении использовался бланшировочный бульон минтая с содержанием сухих веществ 3,8%.

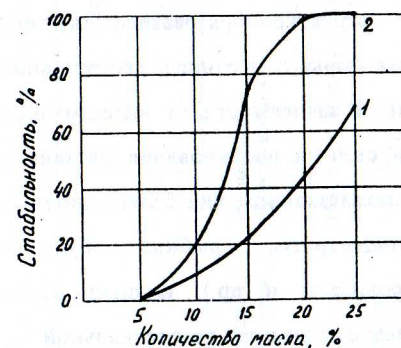


Рис. 11. Влияние количества растительного масла на стабильность эмульсий содержащих: 1 – бульон – агар (0,25%) – желатин (0,5 %); 2 – бульон – агар (0,5 %) – желатин (0,5 %).

Данные рис.11 показывают, что стабильные эмульсии с относительно невысоким содержанием масла можно получать, используя композиционный структурообразователь, состоящий из рыбного бульона, агара–0,5% и желатина – 0,5%. Если сравнить содержание агара и желатина, в случае их отдельного использования для получения маложирных эмульсий на основе рыбных бульонов, то оно составляет 0,6 и 3,0% соответственно. Причем, при таком содержании структурообразователей количество масла в системе должно быть не менее 25%. При использовании композиционного структурообразователя, состоящего из рыбного бульона, агара и желатина, удается получить стабильную систему, содержащую меньше масла (на 5%), агара (на 0,1%) и желатина (на 2,5%).







образователей существенными признаками и приемлемой в технологии производства продуктов с регулируемой структурой.

Использование предлагаемой классификации, а также научных результатов исследования функциональных свойств структурообразователей и данных литературы позволяет обосновать рекомендации по применению структурообразователей для регулирования структурных свойств продуктов (табл.9).

Рекомендации по использованию структурообразователей

Таблица 9

Структурообразователь	Применение в качестве					
	эмульгатора	пенообразователя	загустителя	студнеобразователя	связующего вещества	пленкообразователя
Изолированные:						
хитозан	+	*	+		+	+
агар			+	+		
желатин			+	+		*
Нативные ткани гидробионтов:						
морская капуста			+		+	
мышечная ткань рыбы		+		+	*	*
Продукты переработки тканей гидробионтов:						
рыбные бульоны ферментные гидролизаты	+		+	+	+	*
сурими	+		+	+	*	
Композиционные:						
хитозан-агар	+		+	+		
рыбный бульон - хитозан	+	*	+		*	
рыбный бульон - морская капуста	+		+		*	
ферментные гидролизаты-морская капуста	+		+			
рыбный бульон - агар	+		+	+	*	
рыбный бульон - желатин	+	*	+	+	*	*
агар-желатин	+		+	+		
рыбный бульон - агар-желатин	+	*	+	+	*	

Примечание: +—наши результаты, \*—по данным литературы

Приведенные данные позволяют выбрать нужный структурообразователь в зависимости от желаемой структуры разрабатываемого продукта.

В шестой главе “Частные технологии рыбных продуктов заданной структуры” приводится описание ряда технологий эмульсионных и формованных продуктов, разработанных на основании наших исследований. Пищевые и другие продукты проявляют заданные физические и реологические свойства. Например, пищевые эмульсии имеют высокую вязкость и стабильность, соусы, предназначенные для заливки в консервы не расслаиваются при стерилизации и последующем хранении (1–2 года), гранулы рыбного корма обладают водостойкостью и плавучестью. Основываясь на полученных нами экспериментальных данных, заданные свойства структуры продуктов придаются за счет целенаправленного использования структурообразователей в соответствии с разработанными нами научно обоснованными рекомендациями.

В первом разделе главы обосновываются технологии продуктов коагуляционной структуры, объединяющим элементом которых является использование в качестве структурообразующих сред рыбных бульонов, как самостоятельно, так и в комбинациях с полисахаридами (рис. 13).

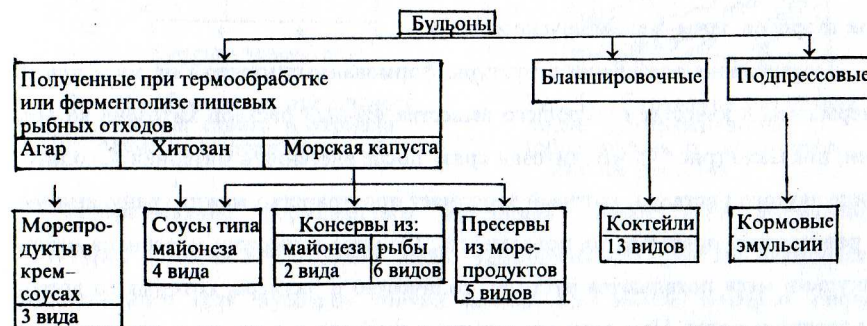


Рис. 13. Схема использования рыбных бульонов в качестве структурообразующей среды.

Особенностью структур эмульсионных систем, включающих композиционный структурообразователь рыбный бульон-морская капуста, является стабиль-



ность при высокотемпературном нагреве, что обосновывает их применение в технологии стерилизованных консервов (Барбаянов, Лемаринье, 1987; Флауменбаум, 1982).

Общий методологический подход предусматривает комплексное исследование продуктов, включающее определение химического состава, физических и реологических показателей, органолептических и микробиологических характеристик. Комплексное исследование разработанных продуктов свидетельствует об их высоком качестве, соответствии требуемым значениям реологических и физических характеристик, пищевой ценности, промышленной стерильности.

На производство новых видов продуктов утверждена нормативно-техническая документация. Внедрение разработанных технологий дает возможность включить в производство пищевых и кормовых продуктов ранее не используемые технологические среды (бланшировочные и подпрессовые бульоны). Стабильный выпуск разработанных продуктов до настоящего времени дает существенный экономический эффект.

Во втором разделе главы представлены материалы по разработке технологии продуктов, имеющих конденсационно-кристаллизационную структуру: формованные продукты различной влажности (10–80 %), белковые коагуляты типа творогов, крем-желе и другие изделия.

Исследование изменения структуры формованных изделий из мяса криля, содержащем в качестве связующего вещества 4%-ный раствор хитозана во времени, показало (рис. 14), что хитозан сразу после внесения в материал находится в виде вязкого раствора, который заполняет пространство между гранулами мяса, равномерно покрывая их поверхность. По мере выдержки материала между гранулами мяса появляются пустоты, количество и размеры которых со временем увеличиваются. При этом адгезионные свойства и влажность извлеченного из материала раствора хитозана снижаются. На определенной стадии выдержки (в нашем примере через 4–5ч) наступает стабилизация структуры материала. К этому времени хитозан находится в виде гелеобразных сгустков, связывающих гранулы мяса между собой, что обеспечивает монолитность материала.



Рис. 14. Изменение структуры формованных изделий (ч): а–0; б–5. Обозначение цветов: белый–гранулы мяса криля; серый–раствор хитозана; черный–свободное пространство между гранулами (увеличение 10-кратное)

Отмеченные изменения структуры соответствуют данным реологических исследований материала. Предельное напряжение сдвига (рис.15) возрастает с увеличением времени выдержки материала, достигая максимального значения через 4ч.

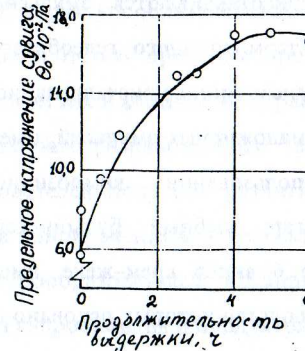


Рис. 15. Изменение предельного напряжения сдвига материала по времени выдержки

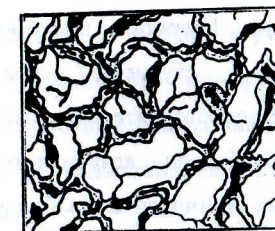


Рис. 16. Структура материала после замораживания (обозначения и увеличение, как на рис. 14)

Замораживание формованного материала способствует упрочнению структуры. Хитозан в материале после замораживания (рис.16) находится в виде плотного геля, кусочков тонкой пленки или нитей, которые прочно удерживаются на поверхности гранул мяса и связывают их между собой. Предельное напряжение сдвига этого материала на порядок выше, чем у образцов, не подвергавшихся замораживанию. Очевидно, формирование геля хитозана связано с концентрированием полимера вследствие кристаллизации водной фазы раствора, что по-видимому, способствует развитию



межмолекулярных и межагрегатных взаимодействий. В результате этих взаимодействий после размораживания остается трехмерный пористый каркас лиотропного геля, поры которого соответствуют размерам и форме кристаллов льда.

Технология получения белкового творога предусматривает осаждение способом ионотропного гелеобразования белково-жировой фракции из эмульсионных систем, содержащих в качестве эмульгатора и загустителя фарш сурими.

В результате органолептических, химических и микробиологических исследований разработано 5 видов белковых творогов, имеющих качественные показатели на уровне традиционных продуктов.

При получении крем-желе сначала приготавливаются эмульсионные системы (тиксотропные), которые способом термотропного гелеобразования переводятся в студни, имеющие конденсационно-кристаллизационную структуру. Принципы получения стабильных маложирных эмульсий, имеющих структуру студней, основаны на использовании композиционных структурообразователей: рыбный бульон-агар; рыбный бульон-желатин; рыбный бульон-агар-желатин. Разработано 6 видов крем-желе, имеющих высокие органолептические показатели, производство которых основано в 1992 г и осуществляется в настоящее время.

Установленная способность измельченной морской капусты проявлять свойства загустителя и связующего вещества позволила обосновать ее использование в производстве кормовой муки из рыбных отходов. При этом увеличился выход (на 3-4%) и повысилась биологическая ценность комбинированного белково-растительного продукта за счет компонентов, содержащихся в морской капусте. В качестве водорослевого сырья используются кормовые отходы ламинарии (ризоиды, верхушки), слоевища водорослей, нестандартные по внешнему виду, длине, цвету и слоевища с обрастателями и механическими повреждениями.

## ВЫВОДЫ

Полученные результаты исследований структурообразователей из гидробионтов и рыбных композиций, в состав которых они входят, позволяют сформулировать следующие выводы.

1. Разработаны научные и практические основы регулирования реологических свойств продуктов с использованием структурообразователей из гидробионтов.

2. Разработана классификация структурообразователей, охватывающая изолированные белки и полисахариды, нативные ткани гидробионтов, продукты их переработки и композиционные структурообразователи.

На основе комплексного исследования функциональных свойств отдельно взятых структурообразователей предложены научные принципы их использования с целью придания продуктам соответствующих органолептических, реологических и физических характеристик.

На базе разработанного теоретического подхода к подбору структурообразователей получила развитие концепция регулирования структуры продуктов одновременным и целенаправленным использованием различных групп структурообразователей: изолированных белков и полисахаридов, нативных тканей гидробионтов и продуктов их переработки.

3. Теоретически обоснованы и экспериментально подтверждены перспективные направления многоцелевого использования изолированного полисахаридного структурообразователя катионного типа – хитозана в технологии рыбных продуктов, который может использоваться как эмульгатор простых и многокомпонентных эмульсий; загуститель соусов, приправ; компонент панировочных сред при обжарке рыбы и морепродуктов; связующее вещество для придания продуктам с широким диапазоном влажности (10-80%) заданной структуры; гидрофобная добавка в производстве гранулированных кормов для аквакультуры.



Гигиеническая оценка хитозана свидетельствует о его безвредности при использовании в пищевых продуктах. Выявлены липотропные свойства хитозана, обосновывающие его включение в рецептуры продуктов, предназначенные для диетического или профилактического питания.

Экспериментально установлено, что отдельно взятые изолированные структурообразователи агар и желатин являются слабыми эмульгаторами, подтверждено направление их использования в качестве загустителей и студнеобразователей.

4. Научно обоснована и экспериментально подтверждена возможность использования в качестве структурообразователей нативных тканей гидробιονтов, включающих в своем составе функциональные белки и полисахариды.

Установлено, что морская капуста, благодаря содержанию альгинатов, обладает функциональными свойствами связующего вещества и загустителя, что обосновывает целесообразность ее применения для улучшения структуры фаршевых продуктов и эмульсионных систем.

Миофибриллярные белки в сырой мышечной ткани рыб проявляют способность эмульгатора и загустителя, причем конформационные изменения при тепловом воздействии отрицательно сказываются на их функциональных свойствах.

Установлено, что сурими в количестве 20% целесообразно использовать в качестве эмульгатора и загустителя при получении эмульсионных систем как с высоким (50%), так и с низким (15%) содержанием масляной фазы.

5. Аналитически обоснована и экспериментально подтверждена возможность использования в качестве структурообразователей продуктов переработки тканей гидробιονтов: рыбных бульонов, ферментных гидролизатов.

Экспериментально установлено, что отходы от разделки рыбы (кожа, хребтовая кость, плавники) содержат от 17,0 до 66,0% (на сухое вещество)

коллагена и могут служить сырьем для получения желатиноподобных веществ методами теплового или ферментативного гидролиза. Выявлена структурообразующая способность рыбных бульонов, выражающаяся в проявлении ими свойств эмульгатора, пенообразователя, загустителя и студнеобразователя.

Обоснованы перспективные направления многоцелевого использования рыбных бульонов в качестве структурообразующей среды: получение многокомпонентных эмульсионных продуктов, кремов, желе, пен.

Экспериментально подтверждена возможность направленного регулирования структурообразующих свойств рыбных бульонов и ферментных гидролизатов. Установлены рациональные технологические режимы получения рыбных бульонов и ферментных гидролизатов с соответствующим, для использования в качестве структурообразователя, содержанием белковых веществ (от 3,4 до 13,0%).

6. На базе развиваемой научной концепции и обобщения полученных при ее выполнении экспериментальных данных сформулированы научно-практические рекомендации по разработке композиционных структурообразователей.

Установлена высокая эффективность композиционных структурообразующих систем белок-белок, белок-анионный полисахарид, белок-катионный полисахарид, анионный полисахарид-катионный полисахарид. На основании исследования функциональных свойств композиционных структурообразователей обоснован их качественный и количественный составы.

На основании комплексного исследования обоснованы рациональные режимы регулирования функциональных свойств структурообразователей, воздействием температуры и электролитами, изменением рН среды и продолжительности обработки, варьированием волной и жировой фаз, степени диспергирования.

7. На базе сформулированной концепции регулирования реологических свойств продуктов с использованием структурообразователей разработаны технологии производства: соусов типа майонеза; консервов, пресервов, кули-



нарии из гидробионтов в соусах типа майонеза и крем-соусах; коктейлей; кормовых эмульсий; формованных продуктов; белковых коагулятов типа творогов; крем-желе; кормовой муки с загустителем. На уровне изобретений предложено 10 технико-технологических решений, реализованных в частных технологиях.

Рекомендации по созданию продуктов с использованием структурообразователей прошли производственную проверку и включены в утвержденные нормативно-технические документы на производство 14 видов пищевых и кормовых продуктов, часть из которых выпускается промышленностью в настоящее время.

Использование новых видов пищевых и кормовых продуктов в питании людей или в кормах для животных позволяет получить существенный социальный и экономический эффекты. Дополнительное включение в производство пищевых и кормовых продуктов ранее не используемых отходов переработки гидробионтов (рыбные коллагенсодержащие ткани, бланшировочные и подпрессовые бульоны, водорослевые отходы) позволяет рационально и комплексно использовать добываемое сырье.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Сафронова Т.М., Богданов В.Д. Применение хитозана в качестве связующего вещества для влажных и сухих продуктов // Науч.-техн. конф. "Проблемы комплексной переработки криля": Тез. докл. -Калининград: АтлантНИРО, 1979. -С.95-97.
2. Сафронова Т.М., Богданов В.Д., Суркова Т.А. Исследование влияния способа панировки на качество обжаренной рыбы и степень изменения качества обжарочного масла // Всесоюз. конф. "Проблемы влияния тепловой обработки на пищевую ценность продуктов питания": Тез. докл. Харьков, 1981. -С.182-183.
3. Богданов В.Д., Голованец В.А., Цысь С.Ф. Хитозан в качестве связующего вещества в гранулированных рыбных кормах // Рыб. хоз-во. - 1982. - № 8. - С.36 - 37.
4. Сафронова Т.М., Богданов В.Д., Суркова Т.А. Технология формованных изделий из мяса криля с использованием хитозана // Обработка рыбы и морепродуктов: Экспресс-информация. -1982. -Вып.7. -С.1-5.

5. Сафронова Т.М., Богданов В.Д. Механизм формирования структуры изделий из мяса криля при введении связующего вещества // Обработка рыбы и морепродуктов: Экспресс-информация. -1982. -Вып.1. -С.5-7.

6. Сафронова Т.М., Косой В.Д., Богданов В.Д. Исследование влияния хитозана на сдвиговые характеристики сухих и влажных рыбных продуктов // Обработка рыбы и морепродуктов: Экспресс-информация. -1982. -Вып.7. - С.13-18.

7. Богданов В.Д., Перебейнос А.В., Марковцев В.Г. Хитозан в качестве связующего вещества в гранулированных рыбных кормах // Рыб. хоз-во. -1982. - № 8. -С.36-37.

8. Сафронова Т.М., Богданов В.Д. Исследование реологических свойств растворов хитозана в зависимости от некоторых технологических факторов // Всесоюз. науч.-техн. конф. "Теоретические и практические аспекты применения инженерной физико-химической механики с целью совершенствования и интенсификации процессов пищевых производств": Тез. докл. -М: 1982. - С.121-122.

9. Сафронова Т.М., Богданов В.Д., Сташевская Н.Г. Разработка технологии использования бульонов, образующихся при бланшировании рыбы // Всесоюз. конф. "Проблемы индустриализации общественного питания страны": Тез. докл.-Харьков: 1984. -С.71-72.

10. Сафронова Т.М., Дацун В.М., Богданов В.Д., Шнейдерман С.Н. Производство пищевых продуктов из антарктического криля: Учеб. пособие для студентов спец. "Технология рыбных продуктов". -Владивосток: изд. Дальрыбвтуза, 1984. -105с.

11. Богданов В.Д., Суркова Т.А., Петров В.А. Медико-биологические характеристики хитозана как стабилизатора многокомпонентных пищевых систем // Матер. II Всесоюз. науч.-техн. конф. "Разработка процесса получения комбинированных продуктов питания (технология, аппаратурное оформление, оптимизация). -М.: 1984. -С.181.

12. Богданов В.Д., Суркова Т.А. Улучшение плавучести гранулированного рыбного корма // Рыб. хоз-во. - 1985. - № 5. - С.33.

13. Богданов В.Д. Перспективы использования хитозана как структурообразователя // Производство и использование хитина и хитозана из панциря криля и других ракообразных: Матер. I Всесоюз. науч.-техн. конф.-Владивосток: 1985. -С.159-166.

14. Сафронова Т.М., Дацун В.М., Богданов В.Д., Шнейдерман С.Н. Производство кормовых технических и медицинских препаратов их криля: Учеб. пособие для студентов спец. "Технология рыбных продуктов". -Владивосток: изд. Дальрыбвтуза, 1985. -71с.



15. Богданов В.Д., Суркова Т.А. Панировка рыбы с использованием хитозана // Рыб. хоз-во. -1985. -№7. -С.72-73.
16. Сафронова Т.М., Богданов В.Д., Петров В.А. О возможности использования хитозана в пищевых целях // Обработка рыбы и морепродуктов: Экспресс-информация. - 1985. - Вып. 1. - С.68 - 70.
17. Богданов В.Д., Сташевская Н.С. Исследование условий приготовления растворов хитозана // Обработка рыбы и морепродуктов: Экспресс-информация. -1985. -Вып.1. -С.70-73.
18. Богданов В.Д., Тарасенко М.Ю. Исследование влияния желатина на стабильность эмульсий // Всесоюз. науч.-техн. конф. "Пути развития науки и техники в мясной и молочной промышленности": Тез. докл. -Углич: 1988. - С.115-116.
19. Богданов В.Д. Производство продуктов диетического и лечебного питания с использованием хитозана // Всесоюз. совещ. "Биологически активные вещества при комплексной утилизации гидробионтов": Тез. докл. -Владивосток: 1988. -С.108-109.
20. Сафронова Т.М., Богданов В.Д., Сташевская Н.Г. Технология пищевых эмульсий на основе рыбных бульонов // Интенсиф. технол. процессов в рыб. пром-сти. -Ден. в ВНИИЭРХ, 12.06.89, №1042-рх 89.-4с.
21. Богданов В.Д., Сафронова Т.М. Технология соусов на основе рыбных бульонов // Рыб. хоз-во. - 1989. - № 6. - С.87.
22. Богданов В.Д., Тарасенко М.Ю. Использование морской капусты для стабилизации соусов // Рыб. хоз-во. - 1989. - № 2. - С.85 -86.
23. Богданов В.Д. Структурообразователи в технологии рыбных продуктов. - Владивосток : изд-во Дальневосточного университета. - 1990. - 104с.
24. Богданов В.Д. Реологические исследования майонезных соусов // Всесоюз. конф. "Теоретические и практические аспекты применения инженерной физико-химической механики с целью совершенствования и интенсификации технологических процессов пищевых производств": Тез. докл. -М.: 1990. -С.16.
25. Богданов В.Д., Голованец В.А., Москаленко Т.М. Свойства соусов типа майонеза при хранении // Пищевая пром-сть. -1990. № 7. -С55-56.
26. Богданов В.Д., Тарасенко М.Ю., Коворков А.Г., Москаленко Т.М. Технология продуктов на основе рыбных бульонов // Изв. вузов. Пищ. технол. - 1990. -№ 5. -С.41-43.
27. Богданов В.Д. Структурообразователи в технологии рыбных продуктов // Обработка рыбы и морепродуктов: Экспресс-информация. -1990. -Вып. 5. - С.11-20.
28. Богданов В.Д. Эмульсионные системы, содержащие хитозан // Совершенствование производства хитина и хитозана из панцирьсодержащих

- отходов криля и пути их использования : Материалы третьей Всесоюзной конференции. - М.: ВНИРО. - 1992. - С.76 - 83.
29. Богданов В.Д., Сафронова Т.М. Структурообразователи и рыбные композиции. - М.: ВНИРО. - 1993. - 172с.
30. Богданов В.Д., Ткаченко Т.А., Ромашина Н.А. Изменение качества рыбного жира в эмульсионных продуктах // Рыб. хоз-во. -1993. -№ 1. -С.37-38.
31. Богданов В.Д. Технология эмульсионных продуктов на основе белковых и полисахаридных структурообразователей // Международ. конф. "Технология переработки гидробионтов": Сб докл. -М.: ВНИРО. -1994. -С.92-94.
32. А.С. 950261, МКИ А01 К 61/02, А23К 1/20. Способ производства гранулированных кормов для рыб // Т.М. Сафронова, В.Д.Богданов (СССР). - 1982. -Бюл. № 30. -3с.
33. А.С. 1035056, МКИ С 11 В 1/10, А23 L 1/325. Способ обезжиривания рыбных продуктов / Т.М. Сафронова, В.Д. Богданов, Т.А. Суркова (СССР). - 1983. -Бюл. № 30. -3с.
34. А.С. 1549064, МКИ С 11 В 1/10, А23 L 1/325. Способ обезжиривания рыбных продуктов / Т.М. Сафронова, В.Д.Богданов, А.В.Перебейнос (СССР). - 1988. -4с.
35. А.С. 1648323, МКИ А23 L 1/325. Способ получения рыбного продукта типа творога / В.Д. Богданов, М.Ю. Тарасенко, А.Г. Кеворков, О.А.Божаленко (СССР). -1991. -Бюл. №18. -3с.
36. А.С. 1708253, МКИ А23 L 1/24. Способ получения соуса / В.Д.Богданов, М.Ю. Тарасенко, А.Г. Коворков (СССР). -1982. -Бюл. № 4. -4с.
37. А.С. 1741741, МКИ А23 L 1/24. Способ получения пищевой эмульсии / В.Д. Богданов, Н.К.Семенова (СССР). -1992. -Бюл. № 23. -2с.
38. А.С. 1761097, МКИ А23 К 1/10. Способ приготовления кормовой муки / В.Д.Богданов, А.В.Перебейнос (СССР). -1992. -Бюл. № 34. -2с.
39. А.С. 1741748, МКИ А23 L 1/325. Способ получения рыбного фарша / В.Д.Богданов, С.Н.Максимова (СССР). -1982. -Бюл. № 23. -2с.
40. А.С. 1789184, МКИ А 23 L 1/24. Способ получения пищевой эмульсии / В.Д.Богданов, М.Ю.Тарасенко, А.Г. Кеворков, Е.А. Ждановская (СССР). -1993. -Бюл. № 3. -4с.
41. Пат. 1479054 РФ, МКИ А23 L 1/24. Способ получения майонеза / Т.М.Сафронова, В.Д.Богданов. -1989. -Бюл. № 18. -4с.